

SÉRIE A, n° 916

N° D'ORDRE :

1.737

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LOUIS LONGCHAMBON

Agrégé des Sciences physiques

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Nancy

Lauréat de l'Institut

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES CORPS CRISTALLISÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

21 AVRIL 1923

1923, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER

Président.

WALLERANT

MAUGUIN

} *Examineurs.*

SAINT-AMAND (CHER)
IMPRIMERIE A. BUSSIÈRE

74, RUE LAFAYETTE, 74

1923

SÉRIE A, n° 916

N° D'ORDRE :

1.737

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LOUIS LONGCHAMBON

Agrégé des Sciences physiques

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Nancy

Lauréat de l'Institut

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES CORPS CRISTALLISÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **21 AVRIL 1923** 1923, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER

Président.

WALLERANT

MAUGUIN

} *Examineurs.*

SAINT-AMAND (CHER)
IMPRIMERIE A. BUSSIÈRE
74, RUE LAFAYETTE, 74

1923

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Prof. honoraires { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
G. PRUVOT.

	Emile PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	KÖNIGS	Mécanique physique et expérimentale,
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.)
	JANET	Electrotechnique générale.
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie minérale.
	Emile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.
	MARCHIS	Aviation
	Jean PERRIN	Chimie physique
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE	Physiologie.
	GENTIL	Géographie physique.
<i>Professeurs</i>	VESSIOT	Théorie des groupes et calcul des variations.
	COTTON	Physique générale.
	DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY	Physique.
	Charles PÉREZ	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie appliquée et géologie régionale.
	DANGEARD	Botanique (Enseignement P. C. N.)
	LESPIEAU	Théories chimiques
	LEDUC	Physique théorique et physique céleste.
	MONTÉL	Mathématiques générales.
	MAURAIN	Physique du globe.
	N.	Anatomie et physiologie comparées.
	N.	Botanique.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
	SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
	RABAUD	Biologie expérimentale.
	PORTIER	Physiologie.
	BLAIS	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.)
	AUGER	Chimie analytique.
	M. GUICHARD	Chimie minérale.
	GUILLET	Physique.

Secrétaire DANIEL TOMBECK.



A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE

A LA MÉMOIRE
DE
MON FRÈRE

MICHEL LONGCHAMBON

AGRÉGÉ-PRÉPARATEUR DE GÉOLOGIE A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

Tombé devant Verdun.

A
MA MÈRE

A MESSIEURS

FRED. WALLERANT

MEMBRE DE L'INSTITUT

ET

CH. MAUGUIN

Hommage respectueux et reconnaissant.

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES CORPS CRISTALLISÉS

INTRODUCTION

Le phénomène de la polarisation rotatoire a été découvert en 1811 dans les cristaux de quartz par Arago ⁽¹⁾, en même temps que la polarisation chromatique des lames minces biréfringentes. Bien qu'ayant observé la dispersion du plan de polarisation des différentes radiations à la sortie d'une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique, Arago ne distingua pas nettement la polarisation rotatoire de la polarisation chromatique.

C'est à Biot que l'on doit une étude complète de ces deux phénomènes, étude poursuivie au cours de nombreuses années avec une inlassable persévérance, qui lui permit d'établir d'une façon définitive les lois de la polarisation ⁽²⁾.

(1) *Œuvres complètes*, t. X, page 36.

(2) *Mémoire de la première classe de l'Institut*, 1812.

Les phénomènes particuliers présentés par une lame de quartz dans la direction de l'axe obéissent aux lois suivantes, dites Lois de Biot :

1° Une lame de quartz traversée parallèlement à l'axe optique par un faisceau de rayons homogènes et rectilignement polarisés, fait tourner le plan de polarisation de la lumière d'un certain angle, qui est le même pour toutes les lames de quartz d'égale épaisseur ;

2° Il existe des cristaux qui dévient à gauche, d'autres qui dévient à droite le plan de polarisation de la lumière, la valeur de la rotation étant la même pour des lames d'égale épaisseur ;

3° La rotation est proportionnelle à l'épaisseur de la lame ;

4° La rotation dépend de la longueur d'onde de la lumière, elle va en croissant du rouge au violet, et varie sensiblement comme l'inverse du carré de la longueur d'onde ;

5° Enfin le phénomène ne dépend pas du sens dans lequel la lumière se propage dans le cristal, ni de l'azimut de vibration des rayons incidents.

Cette propriété remarquable ne devait pas rester longtemps l'apanage du quartz car, dès 1815, Biot montrait que l'essence de térébenthine, ainsi qu'un grand nombre de corps organiques, liquides ou dissous, agissent de la même façon sur le plan de polarisation de la lumière (1).

Pour toutes ces substances, la valeur de la rotation était en raison directe de la concentration de la solution étudiée, c'est-à-dire proportionnelle au nombre de molécules placées sur le trajet de la lumière ; Biot multiplia les expériences établissant que la rotation était bien un phénomène dû aux molécules elles-mêmes des corps actifs : en particulier, il mit en évidence la conservation du pouvoir rotatoire à travers les changements d'états physiques de la substance active.

(1) *Bulletin de la Société philomatique*, 1815.

Une de ces expériences est bien connue, c'est celle qu'exécuta Biot à l'Orangerie du Luxembourg, avec un long tube rempli d'essence de térébenthine transformée en vapeur ; au contraire, l'observation du pouvoir rotatoire dans un corps à l'état solide, le sucre cristallisé, bien que publiée dans le même mémoire, passa inaperçue : peut-être dû-elle cette indifférence à ce qu'elle ne se termina point, comme l'expérience précédente, par l'incendie du laboratoire ; elle était cependant aussi démonstrative. Biot rapporte ainsi le résultat de ses recherches ⁽¹⁾ :

« ... Il aurait été extrêmement curieux d'observer et de
« mesurer le pouvoir rotatoire dans le sucre solide, après
« l'avoir étudié aussi dans le sucre liquide. Malheureusement
« le sucre solide et cristallisé, condition nécessaire à sa
« transparence, a deux axes rectilignes de polarisation très
« énergique, qui, pour peu qu'on s'écarte de leur direction,
« enlèvent les particules lumineuses à la rotation pour les
« soumettre à la polarisation qu'ils exercent, comme j'ai
« fait voir depuis longtemps que cela arrive dans les plaques
« de cristal de roche, quand les rayons transmis sont in-
« clinés de quelques degrés sur leur axe. Néanmoins, en
« regardant avec attention les anneaux colorés formés par
« la polarisation dans les plaques de sucre, taillées perpen-
« diculairement à un de ces axes, on remarque que la bande
« noire qui les sépare diamétralement, et qui marque la
« série des points où la polarisation primitive n'est point
« troublée, au lieu d'être absolument noire, comme elle
« l'est dans le mica, par exemple, offre quelques indices de
« coloration très faibles, mais pourtant indubitables, les-
« quels doivent être l'effet de la rotation devenue sensible
« dans les parties où la résultante des forces polarisantes
« est presque nulle. »

Il est curieux de constater qu'une expérience aussi importante et si fidèlement décrite ne fût jamais répétée au cours

(1) Mémoires de l'Académie des Sciences, t. II, page 113.

de près de cent années qui virent s'accumuler à son sujet des calculs compliqués et des hypothèses fort discutables.

L'attention des physiciens était, à cette époque, occupée par les travaux de Fresnel : la théorie des ondulations qui coordonnait si simplement tous les faits connus de l'optique permettait également de comprendre le mécanisme de la polarisation rotatoire. Fresnel montrait que la rotation du plan de polarisation résulte d'une différence de vitesse de propagation dans le milieu actif, entre un rayon polarisé circulairement à droite et un rayon polarisé circulairement à gauche ; on peut en effet diviser expérimentalement une vibration rectilignement polarisée en deux composantes polarisées circulairement en sens inverses, en lui faisant subir une réfraction à la sortie du milieu actif.

Cette façon de ramener la polarisation rotatoire à une différence de vitesse entre deux vibrations transmises sans déformations, conduisit Fresnel, par une voie remarquablement simple, à une conception claire de la structure des milieux actifs.

Fresnel s'exprime ainsi dans le Mémoire sur la double réfraction particulière du cristal de roche ⁽¹⁾ :

« On conçoit que, pour qu'une pareille différence de
« marche puisse avoir lieu entre ces deux faisceaux, (fais-
« ceau polarisé circulairement à droite et faisceau polarisé
« circulairement à gauche), il faut que, tout étant d'ailleurs
« semblable autour de l'axe de l'aiguille (de cristal de
« roche), le cristal ne soit pas constitué de droite à gauche
« comme il l'est de gauche à droite, soit en vertu de l'ar-
« rangement de ses particules ou de leur constitution indi-
« viduelle, »

Pour édifier la théorie des corps biréfringents à partir des propriétés élastiques du milieu, Fresnel suppose que les cristaux sont formés de molécules toutes parallèles entre

¹⁾ *Œuvres*, t. I, p 726.

elles, et cela le conduit à faire une exception pour le quartz ⁽¹⁾ :

« Il paraît naturel de supposer que ce parallélisme a lieu
« dans tous les corps cristallisés. Néanmoins on peut conce-
« voir un arrangement régulier de particules, dans lequel
« leurs axes d'élasticité seraient déviés d'une tranche à
« l'autre suivant une loi uniforme. Le cristal de roche me
« semblerait être dans ce cas, puisqu'à proprement parler il
« n'offre point d'axe optique, c'est-à-dire de direction sui-
« vant laquelle la lumière ne se divise plus en deux sys-
« tèmes d'ondes et conserve sa polarisation primitive. »

Et plus loin ⁽²⁾ :

« Il est certains milieux réfringents, tels que le cristal de
« roche, dans la direction de son axe, les essences de téré-
« benthine, de citron, etc., qui ont la propriété de ne pas
« transmettre avec la même vitesse les vibrations circu-
« laires de droite à gauche et celles de gauche à droite. On
« conçoit que cela peut résulter d'une constitution particu-
« lière du milieu réfringent ou de ses molécules intégrantes,
« qui établit une différence entre le sens de droite à gauche
« et celui de gauche à droite ; tel serait, par exemple, un
« arrangement hélicoïdal des molécules du milieu qui offri-
« rait des propriétés inverses, selon que ces hélices seraient
« dextrorsum ou sinistrorsum.

« La définition mécanique que nous venons de donner de
« la polarisation circulaire fait concevoir comment peut
« avoir lieu la double réfraction singulière que le cristal de
« roche présente dans le sens de son axe : c'est que l'arran-
« gement des molécules de ce cristal n'est pas le même
« apparemment de droite à gauche et de gauche à droite ;
« en sorte que le faisceau lumineux dont les vibrations cir-
« culaires s'exécutent de droite à gauche, met en jeu une
« élasticité ou force de propagation un peu différente de

⁽¹⁾ *Œuvres*, t. II, p. 370.

⁽²⁾ *Œuvres*, t. II, p. 505.

« celle qui est excitée par l'autre faisceau, dont les vibrations s'exécutent de gauche à droite.

« Voilà le principal avantage théorique qu'on peut retirer
« des considérations géométriques que nous venons d'exposer sur les vibrations circulaires de la lumière résultant
« de la combinaison de vibrations rectilignes. »

Ces idées si fécondes ne devaient être développées que beaucoup plus tard, par Pasteur en ce qui concerne la constitution des milieux actifs en général, et par Mallard dans le cas particulier du quartz.

On voit que, pour Fresnel, le pouvoir rotatoire du quartz était d'ordre structural, tandis que celui des liquides actifs avait son origine dans la dissymétrie intérieure de la molécule : Si ce dernier point était nettement établi par les travaux de Biot, il n'était pas inutile de montrer que la molécule de Silice ne possède pas la propriété rotatoire : c'est ce que firent Brewster et Biot dès que l'on sut liquéfier le quartz. Ce résultat s'accordait en outre avec une remarque d'Herschell sur la non-activité des combinaisons solubles de la Silice. La différence essentielle entre le pouvoir rotatoire de structure et le pouvoir rotatoire moléculaire était donc définitivement établie.

On n'ignorait pas à cette époque le caractère hémiédrique des cristaux de quartz, mais personne n'avait songé à faire un rapprochement entre cette symétrie particulière et l'existence de la propriété rotatoire ; une curieuse observation avait cependant été faite par John Herschell ⁽¹⁾ en 1821, sur le sens de l'hémiédrie et le signe du pouvoir rotatoire : d'une façon générale on pouvait constater que les cristaux dont les faces plagièdres de la zone $e^2 e^{1/2}$ se trouvent en haut et à droite d'une face e^2 sont dextrogyres, les autres cristaux étant lévogyres.

Cette relation entre l'activité optique et la manifestation de l'hémiédrie fut seulement mise en valeur en 1837 par

(1) Cambr. Trans., I, 43.

Delafosse (1) qui comprit que l'hémiédrie et le pouvoir rotatoire devaient être regardés comme les deux effets d'une même cause, la dissymétrie du milieu, Delafosse fut ainsi naturellement engagé à rechercher l'existence du pouvoir rotatoire dans d'autres cristaux hémièdres ; malheureusement ses recherches portèrent sur l'apatite et la scheelite, dont l'hémiédrie est toute différente de celle du quartz, aussi ne donnèrent-elles aucun résultat.

Ce fut un de ses élèves, Pasteur, qui mit en évidence le caractère particulier de la polarisation rotatoire et distingua deux sortes de méridrie, dont l'une seulement est compatible avec l'existence du pouvoir rotatoire.

Mitscherlich avait cru reconnaître l'identité complète, tant au point de vue chimique que cristallographique, du racémate double et du tartrate double de sodium et d'ammonium. Pasteur intrigué par cette constatation, qui faisait du pouvoir rotatoire du tartrate un effet sans cause si ce corps était réellement en tous points semblable au composé inactif, reprit cette étude d'une façon systématique et ne tarda pas à montrer que tous les tartrates étaient hémièdres, avec une même orientation des faces plagièdres, tandis que tous les racémates étaient holoèdres. Il y avait donc, en général, une différence cristallographique nette entre les corps actifs et les corps inactifs.

Enfin Pasteur étudiant à nouveau le racémate double de sodium et d'ammonium, s'aperçut que ce corps pouvait donner naissance à des cristaux présentant des formes hémiédriques différentes : les uns avaient des faces plagièdres inclinées à droite comme celles des tartrates, les autres des faces plagièdres inclinées à gauche.

Ces deux formes étaient symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan, comme le sont les cristaux de quartz gauches et droits ; la forme droite était identique au tartrate ordinaire et possédait le même pouvoir rotatoire in-

(1) Mémoires des Savants étrangers VIII et *Traité de Minéralogie*.

léculaire, la forme gauche avait un pouvoir rotatoire de même valeur mais de sens contraire, et l'inactivité du racémate provenait seulement de l'exacte compensation des corps droits et gauches.

Pasteur dégagea de ces faits les plus fécondes idées générales ⁽¹⁾.

« Si l'on considère les objets matériels quels qu'ils soient, « sous le rapport de leurs formes et de la répétition de leurs « parties identiques, on ne tarde pas à reconnaître qu'ils se « distribuent en deux grandes classes dont voici le caractère : les uns placés devant une glace donnent une image « qui leur est superposable ; l'image des autres ne pourrait « les recouvrir, bien qu'elle reproduise fidèlement tous leurs « détails. Un escalier droit, une tige à feuilles distiques, un « cube, le corps humain... voilà des corps de la première « catégorie. Un escalier tournant, une tige à feuilles insérées en spirale, une vis, une main, un tétraèdre irrégulier... voilà autant de formes du second groupe. Ces derniers n'ont pas de plan de symétrie. »

Dans le domaine des cristaux, Pasteur distingua deux sortes d'hémiédrie : l'hémiédrie superposable qui est celle de la boracite et qui conduit à deux solides identiques et superposables, et l'hémiédrie particulière de l'acide tartrique et des tartrates :

« Toutes ces substances, dit Pasteur, sont hémiédriques « mais à chacune de leurs formes cristallines en correspond « une autre, identique dans toutes ses parties respectives, « et qu'on ne peut cependant lui superposer. Et non seulement ces formes qui ressembleraient aux premières « comme la main gauche ressemble à la main droite, sont « possibles ; elles existent réellement. Ce sont les formes « cristallines de l'acide lévo-racémique et des levo-racémates.

(¹) Pasteur, *Leçons sur la dissymétrie moléculaire* (Société chimique de Paris), 1860.

« J'ajouterai en terminant que jusqu'ici nous voyons que
« là où il y a hémiédrie superposable la propriété rotatoire
« n'existe pas, et qu'elle existe au contraire dans le cas où
« il y a hémiédrie non superposable. En est-il toujours ainsi?
« C'est à l'expérience de répondre ⁽¹⁾.

Et l'année suivante Pasteur posait à nouveau le problème pour le résoudre complètement :

« Toutes les substances aujourd'hui très nombreuses qui dévient le plan de polarisation lorsqu'elles sont en solution, ont-elles des formes cristallines hémièdres? »

Pasteur put montrer qu'en général il en était ainsi : c'était le cas de l'asparagine, de l'acide aspartique, de l'acide malique et de quelques malates. Cependant, le bimalate de chaux, celui d'ammonium, la tartramide, donnaient, dans les conditions habituelles, des cristaux holoèdres, et ce n'était qu'en faisant varier les conditions de la cristallisation que l'on pouvait faire apparaître des faces plagièdres ; il pouvait donc exister des substances actives montrant dans tous les cas étudiés des formes holoèdres sans qu'il y ait là aucune contradiction avec la nature dissymétrique de la molécule. L'hémiédrie, fortement influencée par le milieu cristallisant, est donc une manifestation de la dissymétrie moléculaire beaucoup moins fidèle que le pouvoir rotatoire qui est toujours visible, dans tous les solvants et sans doute dans tous les états physiques.

« Réciproquement, demandait Pasteur, l'hémiédrie accuse-t-elle toujours l'existence de la propriété rotatoire? »

Une exception se présenta immédiatement : le formiate de strontium dont les cristaux étaient très nettement hémièdres et ne donnaient aucune trace d'activité optique en solution.

« Nous voyons donc ici l'hémiédrie, et même, l'hémiédrie non superposable exister dans les cristaux sans y être

(1) C. R. XXIX. 1849. *Annales de chim. et de phys.* XXVIII. Inst. XVII.

« accompagnée de la propriété rotatoire moléculaire, comme
« le quartz en offre déjà un exemple. Si l'analogie avec le
« quartz était complète, le formiate de strontiane jouirait
« de la propriété rotatoire à l'état cristallisé ; et tantôt, il
« l'exercerait à droite, tantôt il l'exercerait à gauche comme
« les deux variétés plagiédres de quartz, si toutefois l'exis-
« tence de deux axes optiques, dans le formiate, ne met pas
« obstacle au phénomène ⁽¹⁾.

On verra par la suite comment la faible valeur du pouvoir rotatoire cristallin du formiate de strontium fit échouer Pasteur dans cette recherche.

En 1860, Pasteur précisa, devant la Société de Chimie, ses vues sur la dissymétrie moléculaire. Alors que l'existence du pouvoir rotatoire et de l'hémiédrie énantiomorphe permettait seulement de conclure à la dissymétrie de la molécule chimique, Pasteur érigea en principe la réciproque : *lorsque le groupement des atomes d'un individu chimique est dissymétrique, le corps possède le pouvoir rotatoire et ses cristaux accusent par leur hémiédrie la dissymétrie de la molécule.*

Ce postulat, qui est connu à l'étranger sous le nom de Principe de Pasteur, appelle quelques remarques. Lorsque l'on dit que l'activité optique en solution décèle la dissymétrie de la molécule, on ne fait que traduire une des lois de symétrie que Curie a si clairement exposées : lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donné naissance. La proposition est nécessaire, elle exprime le principe de causalité.

Mais lorsque nous disons, avec Pasteur, qu'un édifice dissymétrique doit posséder le pouvoir rotatoire, nous exprimons alors que la dissymétrie de la cause se conserve dans les effets. Or le principe de causalité exige seulement que les éléments de symétrie des causes se retrouvent dans

(1) C. R. XXXI. 1850. — *Annales de chim et de phys.* XXI.

leurs effets, ceux-ci pouvant être plus symétriques que leurs causes, ou, plus exactement, la dissymétrie des effets pouvant être indécélable par nos procédés d'observation.

Si donc le principe de Pasteur est établi expérimentalement, il exprime cette propriété remarquable de la lumière qui fait que son azimut de polarisation est extrêmement sensible à la constitution du milieu, au point que toute dissymétrie se traduit toujours par une rotation appréciable.

Et cette sensibilité n'est nullement une propriété mystérieuse : elle se conçoit facilement, si l'on regarde, avec Fresnel, le phénomène de rotation comme le résultat de l'interférence de deux vibrations circulaires. La dissymétrie du milieu porte en réalité sur la vitesse de propagation de ces circulaires : le cristal étant constitué de telle manière qu'il ne se présente pas de la même façon pour un circulaire gauche et pour un circulaire droit, il en résulte forcément que ces deux circulaires ont des vitesses différentes, la vitesse de propagation étant liée à la structure (anisotropie cristalline). Or l'interférence des circulaires redonne, à la sortie du cristal, une vibration rectiligne dont l'azimut a tourné de l'angle $\rho = \frac{\pi e (n_d - n_g)}{\lambda}$, c'est-à-dire, pour une épaisseur $e = 1$ centimètre et pour $\lambda = 0,6$, la rotation étant exprimée en degrés :

$$\rho = 3.10^6 (n_d - n_g).$$

Comme l'on peut mesurer des rotations de $0^{\circ},01$ on voit qu'il est possible de déceler une dissymétrie qui porterait seulement sur la neuvième décimale de l'indice du milieu ; enfin, dans le cas des liquides, on peut multiplier cette sensibilité autant qu'il est nécessaire, en prenant des longueurs e de plus en plus grandes.

Remarquons maintenant que le principe de Pasteur est invérifiable aussi longtemps que nous ne saurons pas établir expérimentalement la distribution des atomes dans l'es-

pace. Aussi cet énoncé n'est-il pas le plus fécond ; c'est au contraire l'idée première de Pasteur, concluant du pouvoir rotatoire à la dissymétrie de l'édifice moléculaire, qui fit faire à la science des progrès étonnants, en spécifiant que la dissymétrie était dans le groupement des atomes dans l'espace. Il est donc préférable de présenter le principe de Pasteur en deux propositions différentes :

1° Le pouvoir rotatoire moléculaire indique une constitution atomique dissymétrique de la molécule ;

2° Réciproquement, toute molécule dont la structure est dissymétrique possède le pouvoir rotatoire.

La première partie a conduit tout droit à la stéréochimie. Prenons en effet une hypothèse particulière de Pasteur, celle du tétraèdre irrégulier, pour représenter la dissymétrie moléculaire des composés organiques, joignons-y ce fait que le carbone est tétravalent, et nous arrivons, avec Le Bel et Van-t-Hof au carbone asymétrique et à l'innombrable série des isomères optiques.

La réciproque a donné lieu à une quantité considérable de travaux destinés à vérifier le Principe de Pasteur : en réalité, celui-ci n'est vérifié qu'à la condition d'admettre pour exacte la représentation stéréochimique, qui est toujours d'ordre hypothétique. C'est bien plus tôt la perfection de cette représentation que l'on vérifie, en appliquant le premier principe, lorsque l'on constate l'activité optique d'un corps nouveau dont la stéréochimie annonçait la structure dissymétrique.

Le deuxième principe est un postulat, au même titre que la représentation atomique ; il est possible qu'il soit un jour infirmé par les faits et qu'on soit conduit à en limiter la portée en spécifiant les types particuliers de structure qui déterminent nécessairement l'activité moléculaire. Cependant dans l'état actuel de la science, la représentation stéréochimique est si satisfaisante que, pour un grand nombre de travaux, on peut la confondre avec la nature même des individus chimiques : dans les mêmes limites le

deuxième Principe de Pasteur est alors exactement vérifié.

Les premières recherches suscitées, dans le domaine cristallographique, par les vues de Pasteur, furent celles de Marbach qui, en 1854, ayant remarqué, à la suite des travaux de Mitscherlich et de Rammelsberg, l'énantiomorphisme des cristaux de chlorate de soude, eut l'idée de regarder si les solutions de ce sel étaient actives; n'ayant observé aucune rotation, Marbach étudia les cristaux eux-mêmes et constata l'existence du pouvoir rotatoire de structure ⁽¹⁾.

En 1857, Descloizeaux découvrit fortuitement le pouvoir rotatoire du cinabre en voulant déterminer le signe optique de ce minéral. Descloizeaux rechercha alors des substances pouvant posséder l'activité optique à la fois en solution et à l'état cristallisé : mais, éliminant *a priori* tous les cristaux bi-axes, qui sont de beaucoup les plus nombreux, il ne put trouver que le sulfate de strychnine et constata que le pouvoir rotatoire du cristal était 25 fois plus grand que celui de la solution aqueuse. Au contraire le camphre ordinaire, également uni-axe, ne semblait donner aucun signe de polarisation rotatoire ⁽²⁾.

Les découvertes ultérieures de quelques nouvelles substances actives à l'état cristallisé, par Traube en particulier, ne devaient apporter aucun éclaircissement au problème. Enfin les recherches théoriques de Mallard et de Sohncke sur la constitution des cristaux actifs, recherches que je vais exposer rapidement, eurent pour conséquence d'établir l'impossibilité de l'existence du pouvoir rotatoire dans les cristaux bi-axes : les recherches expérimentales, influencées par ce résultat, subirent un long temps d'arrêt.

C'est en 1869 que Reusch ⁽³⁾ montra qu'on pouvait reproduire des phénomènes identiques à la polarisation rota-

⁽¹⁾ C. R., XL, *Annales*, XLIV.

⁽²⁾ C. R., XLIV, *Annales*, LI. Institut XXV.

⁽³⁾ *Pogg., Ann.*, 1869. p. 628.

toire en superposant des lames minces de mica de telle façon que chacune d'elles soit orientée à 60° par rapport à celle qui est en dessous ; le système est dextrogyre ou lévogyre suivant que l'empilement se fait dans un sens ou dans l'autre.

Il était séduisant de supposer que l'analogie des phénomènes produits par les empilements hélicoïdaux de lamelles biréfringentes et par les cristaux actifs provenaient d'une analogie de structure ; c'est ce que firent simultanément, en 1876, Mallard et Sohneke.

Mallard ⁽¹⁾ range la polarisation rotatoire parmi les anomalies optiques si nombreuses que présentent les cristaux, en particulier les cristaux cubiques, anomalies qu'il explique en supposant que le cristal est formé d'un assemblage de lamelles cristallines orientées suivant certaines lois. Il montre, par le calcul, qu'un assemblage analogue aux piles de Reusch imprime aux rayons rectilignement polarisés une rotation inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde et proportionnelle à l'épaisseur de la pile. Etendant ensuite cette hypothèse sur la structure du quartz à celle de tous les cristaux actifs, et à la structure des molécules actives elles-mêmes, Mallard fit, en 1881, une théorie complète de la polarisation rotatoire ⁽²⁾.

Elle conduisit aux résultats suivants :

1° La rotation est du second ordre par rapport à l'épaisseur des paquets empilés ; elle n'est donc sensible que si cette épaisseur n'est pas trop petite, et c'est ce qui explique le faible pouvoir rotatoire des liquides comparé à celui du quartz : dans le quartz, en effet, la distance entre les lames empilées est d'ordre moléculaire ; dans les liquides, au contraire, ce sont les atomes qui sont arrangés hélicoïdalement et leur distance est si petite que la propriété rotatoire est extrêmement faible ; la rotation des liquides est cependant perceptible parce qu'on peut l'étudier sous une épaisseur

⁽¹⁾ *Annales des Mines*, 1876, X, p. 175.

⁽²⁾ *Annales des Mines*, 1881, XIX, p. 256.

aussi grande qu'il est nécessaire. Si donc on suppose un cristal formé de molécules actives toutes parallèles entre elles, il présentera un pouvoir rotatoire très faible, car on ne pourra l'observer que sous une épaisseur toujours petite ⁽¹⁾;

2° Un cristal formé d'un empilement hélicoïdal de molécules ou de groupes moléculaires possédera un pouvoir rotatoire sensible; à la condition cependant que l'axe de rotation hélicoïdal soit d'ordre supérieur à 2, car l'empilement de lamelles biréfringentes avec rotation de 180° conduit à un pouvoir rotatoire nul. Les cristaux bi-axes ne peuvent donc avoir de pouvoir rotatoire.

Ainsi, l'activité optique des cristaux était toujours structurale, et seule pouvaient être actifs les cristaux cubiques ou uni-axes. Ces conclusions dont la base expérimentale était si fragile trouvèrent cependant des défenseurs convaincus.

Pour la structure particulière du quartz, Mallard s'était tenu beaucoup plus près des faits; perfectionnant la conception de Fresnel d'une structure hélicoïdale en l'assujettissant à la symétrie ternaire, il arrivait à la conclusion suivante; le quartz est formé de molécules à symétrie binaire, assemblées suivant un réseau hexagonal; l'axe binaire de chaque molécule est perpendiculaire à l'axe principal, les molécules étant superposées le long de cet axe de telle façon que chacune d'elle soit tournée de 120° par rapport à la molécule immédiatement inférieure, et cela toujours dans le même sens.

On sait comment cette hypothèse sur la structure du quartz a permis à Bragg ⁽²⁾ d'expliquer simplement les phénomènes de diffraction des rayons X; on peut dire qu'elle a reçu de ce fait, une confirmation expérimentale (fig. 1).

(1) Cette conclusion est infirmée par les faits: le pouvoir rotatoire moléculaire peut être très élevé.

(2) La figure (1) est extraite de *Rayons X et Structure cristalline*, par W. et W.-L. Bragg.

De son côté, Sohncke était arrivé à un résultat analogue pour le quartz, et à la même conclusion que Mallard en ce qui concerne l'activité des cristaux bi-axes ⁽¹⁾.

Généralisant les vues de Bravais sur la structure des corps cristallisés, Sohncke avait recherché tous les types de structure tels que l'ensemble du cristal soit vu par une molécule de la même façon qu'il est vu par toutes les

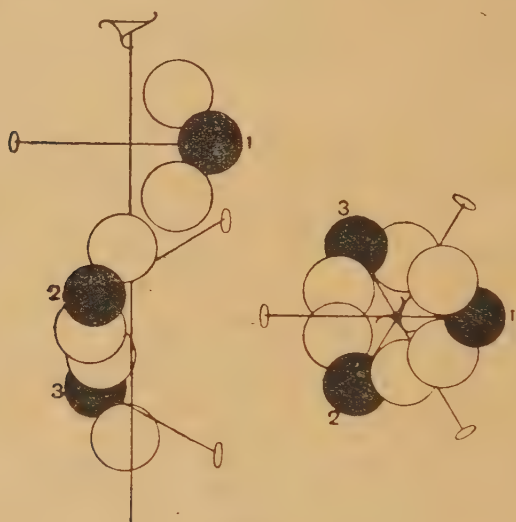


Fig. 1.

autres, c'est-à-dire tels que toutes les molécules y jouent un rôle identique : un réseau de molécules parallèles entre elles est le cas particulier le plus simple de ces structures.

Parmi toutes les structures-types, il en existent qui admettent un empilement hélicoïdal de points matériels que l'on peut justement rapprocher des piles de Reusch :

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, 1876, *Mathematische Annalen*, 1874, IX. *Zeitschrift für Krystallographie*, VII et XIX.

tel est le cas de la double spirale ternaire, répétée indéfiniment suivant un réseau plan hexagonal (fig. 2).

Si l'on admet que chaque couple de points 1.1', 2.2', 3.3' est une molécule SiO_2 dont l'axe binaire est normal à l'axe hélicoïdal, on retombe sur le schéma de Mallard ⁽¹⁾.

Enfin Sohncke concluait également à l'inexistence du pouvoir rotatoire dans les cristaux bi-axes. Cette conclusion n'était pas mieux fondée que celle de Mallard : si, en effet,



Fig. 2.

dans les systèmes cristallins à 2 axes optiques il n'existe pas de structure hélicoïdale engendrant de pouvoir rotatoire, — ce qui d'ailleurs n'est nullement établi, dans l'ignorance où nous sommes du mécanisme de l'activité — rien ne prouve que le phénomène ne puisse être produit dans ces cristaux et dans les autres, par un mode différent d'arrangement dissymétrique.

Malheureusement, la grande autorité de leurs auteurs

(1) La figure 2 est extraite du mémoire de Sohncke, *Zeitschrift*, t. XIX.

devait accréditer ces résultats, et détourner les cristallographes de la recherche de nouvelles substances actives.

Aussi est-ce seulement en 1901 que Pocklington ⁽¹⁾, reprenant, sans la connaître, l'expérience de Biot, constata l'existence de la propriété rotatoire dans le saccharose cristallisé, puis dans le tartrate double de sodium et de potassium.

Les recherches de Pocklington ont été guidées par les raisonnements suivants : l'existence du pouvoir rotatoire n'est pas contradictoire avec celle de la biréfringence spéciale des cristaux bi-axes, car Mach et Mertens ont montré que le quartz, rendu bi-axe par compression, manifestait encore la présence du pouvoir rotatoire dans la direction des deux axes optiques ; d'autre part, si l'on suppose que l'on place un cristal bi-axe non actif dans un champ magnétique parallèle à l'un des axes, on doit observer dans cette direction une rotation du plan de polarisation de la lumière. En calculant alors quelles modifications la lumière rectiligne subit en traversant un cristal bi-axe supposé actif, Pocklington retrouva les résultats déjà obtenus par les mathématiciens qui s'étaient occupés de ce problème, à savoir que les vibrations privilégiées, en général elliptiquement polarisées, deviennent circulaires dans la direction des axes optiques, en sorte que dans ces directions particulières la lumière émergente est polarisée rectilignement, son azimut ayant tourné d'un certain angle par rapport à celui de la lumière incidente.

Se plaçant enfin au point de vue pratique, il rechercha de quelle façon était modifiée l'image d'interférence donnée par le cristal en lumière convergente, lorsqu'on superpose à la biréfringence un certain pouvoir rotatoire : le calcul lui montra que l'hyperbole neutre doit être estompée au centre des anneaux de biréfringence, le centre ne devenant

(1) *Philos. Magaz.*, 6^e série, t. II, 1901, p. 361.

totalemeut obscur qu'après une rotation de l'analyseur qui mesure le pouvoir rotatoire.

Pocklington eut sur ses prédécesseurs le grand mérite de chercher une confirmation expérimentale de la théorie ; il put ainsi constater que le sucre est actif dans la direction des axes optiques, et que les valeurs du pouvoir rotatoire pour chacun des deux axes sont différentes et de signes contraires (+ 64° et — 22° par cm.).

Cette seule observation modifiait donc complètement les idées admises : *le pouvoir rotatoire des corps cristallisés est fonction de la direction et peut changer de signe dans un même cristal*. Il en résulte, que l'on peut concevoir l'existence du pouvoir rotatoire dans d'autres cristaux que les cristaux énantiomorphes : si, en effet, les liquides actifs n'admettent ni centre ni plans de symétrie en raison de ce que la polarisation rotatoire a la même valeur en grandeur et signe, dans toutes les directions, il n'en est plus de même dans les cristaux. Le caractère propre de la polarisation rotatoire cristalline est seulement de ne point changer de signe lorsqu'on inverse la direction de propagation de la lumière : aussi tous les cristaux dont la symétrie ne comporte pas de centre sont-ils susceptibles de présenter la propriété rotatoire.

Cette proposition évidente ne fut que partiellement retrouvée par les calculs de Gibbs et de Chipart, par suite de l'introduction d'hypothèses supplémentaires sur la valeur du pouvoir rotatoire en fonction de la direction. En fait, tous les cristaux actifs connus sont énantiomorphes ; mais il faut ajouter que la propriété rotatoire n'a jamais été recherchée dans d'autres cristaux, si ce n'est par Dufet dans la résorcine.

Cependant, dans cet exposé, lorsque nous parlerons de symétrie compatible avec l'existence du pouvoir rotatoire, il s'agira toujours de cristaux énantiomorphes, et nous emploierons le mot dissymétrie au sens de Pasteur, c'est-à-dire absence de plans et de centre de symétrie.

Les recherches de Pocklington furent reprises par Dufet ⁽¹⁾ qui reconnut l'existence du pouvoir rotatoire dans le tartrate double de sodium et d'ammonium, le méthyl- α -glucoside, l'acide tartrique et la rhamnose ; puis dans le sulfate de magnésie à 7 molécules d'eau et le phosphate monosodique, qui doivent tous les deux leur activité à l'arrangement des molécules dans le cristal, comme le quartz.

Enfin Dufet, après Pasteur, reprit l'étude du formiate de strontium, mais ne put mettre le pouvoir rotatoire en évidence, malgré qu'il ait examiné des lames de près d'un centimètre d'épaisseur.

Plus récemment, M. Wallerant ⁽²⁾ a montré que le malate d'ammonium actif possède le pouvoir rotatoire à l'état cristallisé, et considéré comme vraisemblable que l'on puisse retrouver cette propriété dans tous les cristaux des substances actives.

Nous allons maintenant essayer de dégager de cet ensemble de travaux, d'une part ce qui est acquis, et, d'autre part, ce qui fait l'objet des recherches que j'expose dans ce mémoire.

1° Tous les corps à structure moléculaire dissymétrique possèdent la propriété rotatoire, à l'état liquide ou en solution. C'est la loi de Pasteur ;

2° Tous ces corps donnent naissance à des cristaux dissymétriques (Pasteur).

Cette deuxième loi fut établie expérimentalement, mais Pasteur ne tarda pas à la considérer comme évidente ; imaginons en effet un édifice constitué de telle façon que l'on voudra, mais uniquement avec des molécules droites ; l'image de cet édifice ne comprend que des molécules gauches, et les deux édifices ne peuvent par aucun moyen être superposés ; ils sont dissymétriques.

⁽¹⁾ *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 1904, t. XXVII, p. 156.

⁽²⁾ *C. R.*, 1914, t. CLVIII, p. 91.

3° Comment se manifeste cette dissymétrie ?

a) Par l'énantiomorphisme des cristaux.

Bien que Pasteur ait dit lui-même tout ce qu'il y avait à dire sur la possibilité d'exceptions apparentes, on discute encore sur la validité de cette relation. M. Jæger ⁽¹⁾ ayant obtenu des complexes à molécules dissymétriques ne manifestant pas d'hémiédrie, en a conclu à l'holoédrie de ces cristaux. Je critiquerai dans ce travail les conclusions de l'auteur.

b) Par la polarisation rotatoire cristalline.

Si les molécules agissent sur l'azimut de polarisation de la lumière, alors qu'elles sont irrégulièrement orientées dans un solvant, *a fortiori*, doit-on s'attendre à ce qu'elles agissent lorsqu'elles sont systématiquement arrangées et immobiles dans le cristal.

Voici la liste des substances possédant le pouvoir rotatoire moléculaire et qui ont été examinées au point de vue du pouvoir rotatoire cristallin :

	Cristaux actifs	Cristaux considérés comme inactifs
Système cubique	Alun d'amylamine.	Térécamphène. Chlorhydrate de térébenthine. Camphre de Bornéo.
Système quadratique	Malate acide de zinc. Sulfate de strychnine.	
Système hexagonal	Antimoniotartrate de cinchonine.	Camphre de menthe.
Système rhomboédrique	Tartrate de rubidium. Tartrate de césium. Benzyle. Camphre des laurinéas. Camphre de matico. Camphre de patchouli.	Oxalorhodiate K. Oxalo-iridiate de K. Di-imide de l'éther succinyl-succinique.

⁽¹⁾ *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1919, t. XXXVIII, p. 171.

Cristaux actifs :

<i>Système</i>	Tartrate double Na-K.
<i>orthorhombique</i>	Tartrate double Na-Am. Méthyl- α -glucoside.
<i>Système</i>	Saccharose.
<i>monoclinique</i>	Rhamnose. Acide tartrique.
<i>Système triclinique</i>	Néant.

On ne peut évidemment rien conclure de ce tableau ; il y a peu de confirmations, mais cela tient à ce que presque toutes les substances actives cristallisent dans les systèmes à deux axes ou la polarisation rotatoire était d'observation difficile ; il y a quelques exceptions, mais peut-être résultent-elles de mauvaises observations : le problème est à reprendre complètement au point de vue expérimental.

On a objecté que la cristallisation pouvant introduire de nouvelles dissymétries, capables de créer un pouvoir rotatoire de structure, ce phénomène pourrait masquer le pouvoir rotatoire moléculaire ; mais la probabilité pour que cette compensation se produise est extrêmement faible, car elle devrait s'effectuer simultanément pour toutes les couleurs et dans des directions différentes, en raison de la dispersion des axes optiques. Il faudrait une bien remarquable coïncidence pour que la loi de variation du pouvoir rotatoire en fonction de la direction dans le cristal, combinée aux deux lois de dispersion rotatoire de l'arrangement cristallin et de la molécule, conduisît à un pouvoir rotatoire nul dans toutes les directions où il est observable.

Il est donc absolument légitime d'admettre, *a priori*, que tous les cristaux des substances actives présentent le pouvoir rotatoire dans les directions uniaxiales. Le présent mémoire apporte une confirmation expérimentale à cette hypothèse.

Je voudrais montrer ici tout l'intérêt que présente la dé-

termination du pouvoir rotatoire cristallin. On admet généralement que le pouvoir rotatoire de la molécule est variable avec la direction ; cette hypothèse est sans fondement expérimental : la meilleure preuve serait sans doute l'exemple du sucre cristallisé, mais il est aussi logique d'admettre que la variation constatée est le fait de la structure. Or il est d'un intérêt capital de connaître, si elle existe la variation du pouvoir rotatoire de la molécule car on pourrait alors contrôler bien des hypothèses faites sur le mécanisme du pouvoir rotatoire et la constitution de la molécule. Mais les mesures actuellement exécutées sur les liquides ne nous donnent qu'une moyenne du pouvoir rotatoire dont il est impossible de rien tirer : c'est ainsi qu'elle n'a pu servir de mesure au degré de dissymétrie de la molécule. Celles effectuées sur des solutions sont encore moins utilisables ; c'est qu'en effet la valeur trouvée n'est plus, en général, le fait de la molécule elle-même, mais bien de l'ensemble solvant-corps actif. Sans nier l'intérêt de ces mesures en tant que renseignements d'identification, on peut dire qu'elles ne peuvent conduire à la solution du problème fondamental : la connaissance du pouvoir rotatoire vrai de la molécule et sa variation en fonction de la direction.

On peut espérer davantage des observations faites sur les cristaux ; il est possible, en effet, que certains de ces cristaux, sinon tous, soient constitués par des molécules toutes parallèles entre elles ; les mesures effectuées dans les directions uniaxiales pourront donc être à juste titre rapportées à la molécule elle-même. On obtiendra ainsi une ou deux valeurs du pouvoir rotatoire vrai de la molécule et de sa dispersion rotatoire. Ces nouvelles déterminations permettront sans doute de reprendre utilement l'étude de problèmes comme celui de G. G. sur les rapports de la constitution moléculaire avec la grandeur de l'activité optique, que la considération des valeurs moyennes n'a pas permis de résoudre.

4° Les cristaux à hémiedrie non superposable dont la dis-

symétrie résulte de l'arrangement, comme le quartz, possèdent-ils tous la propriété rotatoire ?

Voici la liste des cristaux hémiedres qui ont été étudiés :

	<i>Cristaux actifs</i>	<i>Cristaux considérés comme inactifs</i>
<i>Système cubique</i>	Chlorate de soude. Bromate de soude. Acétate uranosodique. Sulfoantimoniate de Na. Sélénioantimoniate de Na.	Nitrate de plomb. Nitrate de baryum. Nitrate de strontium. Arséniate double Na-St. Chlorure de potassium. Chlorure d'ammonium. Cuprite (Cu_2O).
<i>Système quadratique</i>	Carbonate de guanidine. Sulfate d'éthylenediamine Diacétylphénolphtaléïne.	
<i>Système hexagonal</i>	Sulfate double K-Li.	
<i>Système rhomboédrique</i>	Quartz. Cinabre. Hyposulfites de K, Pb, St, Ca, Rb, Cæs. periodate de sodium.	
<i>Système orthorhombique</i>	Sulfate de magnésium Phosphate de sodium.	Formiate de strontium.
<i>Système monoclinique</i>	Néant.	
<i>Système triclinique</i>	Néant.	

Il faut ajouter que le nombre des cristaux à structure dissymétrique est beaucoup plus faible que celui des cristaux à molécules dissymétriques ; malgré cela les recherches portent sur un trop petit nombre d'exemples pour qu'on en puisse tirer quelque conclusion.

Le problème se présente de la même façon que celui du pouvoir rotatoire des molécules dissymétriques traité par Pasteur, avec cet avantage cependant que l'on part d'une donnée, la dissymétrie de l'édifice, et non pas d'une hypo-

thèse, la dissymétrie de l'assemblage atomique. Il semble donc bien qu'une conclusion analogue s'impose *a priori* : tous ces cristaux sont en effet constitués comme le quartz, par un groupement moléculaire dissymétrique répété au moyen de trois translations ; il est logique d'attribuer à ce groupement la propriété rotatoire en vertu du principe de Pasteur, et l'on ne saurait, par conséquent, la refuser à l'ensemble de l'édifice.

Ici encore le problème se résume ainsi : la dissymétrie de l'édifice se traduit-elle dans tous les cas par une rotation appréciable ? Les recherches qui sont exposées dans ce mémoire montrent que dans tous les cristaux étudiés, le pouvoir rotatoire est manifeste et atteint souvent des valeurs considérables.

L'exposé qui va suivre est divisé en deux parties : dans la première je décris la méthode de mesure utilisée pour les cristaux bi-axes ; je rapporte dans la deuxième les résultats obtenus avec un certain nombre de cristaux énantiomorphes, et je compare le pouvoir rotatoire moléculaire des substances actives au pouvoir rotatoire de leurs cristaux.

Ce travail a été fait au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. J'adresse ici l'hommage de ma vive gratitude à M. Wallerant pour l'accueil si bienveillant que j'ai reçu de lui, et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer. J'exprime également toute ma reconnaissance à M. Mauguin qui a suivi pas à pas mes recherches, m'évitant ainsi bien des tâtonnements inutiles.

CHAPITRE PREMIER

Mesure du pouvoir rotatoire des cristaux bi-axes

La mesure du pouvoir rotatoire des liquides est une opération facile que l'on effectue avec toute la précision désirable, grâce aux appareils à pénombre et aux sources lumineuses de grand éclat. Les dispositifs utilisés sont trop connus pour que je les décrive ici ; le lecteur se reportera aux thèses de Chaumont ⁽¹⁾ et de M. Bruhat ⁽²⁾, qui ont discuté et utilisé les meilleures combinaisons.

Le problème est le même si l'on opère sur les cristaux cubiques, qui, au point de vue optique, sont sensiblement isotropes ; le tube polarimétrique est alors remplacé par une lame à faces parallèles taillée dans le cristal et placée normalement au faisceau lumineux, entre le polariseur et l'analyseur.

On sait comment la biréfringence vient gêner l'observation dans les cristaux à un ou deux axes : les vibrations privilégiées, en général elliptiques, ne deviennent circulaires que dans la direction des axes optiques ; dans ces directions seulement, le retard introduit entre deux vibrations circulaires de rotations opposées se traduit à la sortie du cristal par le phénomène ordinaire, la rotation du plan de polarisation de la vibration rectiligne incidente.

⁽¹⁾ *Thèse*, Paris, 1914.

⁽²⁾ *Thèse*, Paris, 1914.

Dans toutes les autres directions la biréfringence masque presque complètement les effets de la rotation : c'est qu'en effet, la propriété rotatoire, cette biréfringence des vibrations circulaires, provient d'une différence très faible entre les vitesses des vibrations circulaires à droite et des vibrations circulaires à gauche, alors que la biréfringence ordinaire fait intervenir de notables différences de vitesse entre les vibrations ordinaires et extraordinaires.

Si l'on prend, par exemple, le cas du quartz, qui est démonstratif car la biréfringence est relativement faible et la polarisation rotatoire énergique, on peut voir que la différence des indices atteint 0,009 dans les directions perpendiculaires à l'axe, alors que la différence des indices des vibrations circulaires droites et gauches transmises suivant l'axe est seulement de 0,000069. C'est pourquoi un cristal de quartz utilisé dans des directions inclinées sur l'axe optique, se conduit sensiblement comme un cristal biréfringent non actif, le pouvoir rotatoire étant négligeable devant la biréfringence. On en est donc réduit à observer l'activité optique dans les seules directions des axes.

Dans le cas des cristaux uni-axes, la biréfringence passe par un minimum en s'annulant dans la direction de l'axe optique ; son action se fait donc peu sentir sur des rayons lumineux légèrement inclinés sur l'axe optique, aussi peut-on observer le phénomène de polarisation rotatoire avec un faisceau de rayons médiocrement parallèles, comme ceux que l'on obtient avec les collimateurs habituellement utilisés dans les appareils de polarisation.

Dans les cristaux à deux axes, au contraire, la biréfringence varie rapidement dès qu'on s'écarte de la direction d'un axe optique, et ce n'est qu'en utilisant un faisceau de rayons étroitement parallèles, et très exactement orientés suivant l'axe optique, que l'on pourra observer le phénomène habituel de rotation.

Pocklington qui, le premier, a mesuré le pouvoir rotatoire du saccharose, examinait simplement à l'œil nu, en

lumière monochromatique, une lame cristalline taillée normalement à un axe optique et placée entre deux nicols croisés. Dans ces conditions, si l'œil met au point à l'infini, on aperçoit un système d'anneaux d'interférences concentriques et coupés par l'hyperbole neutre ; tous les rayons qui ont traversé le cristal parallèlement à l'axe optique semblent alors provenir du centre de symétrie de la figure : ce point central est noir si le corps n'a pas de pouvoir rotatoire ; il est moins obscur si le corps est actif, l'azimut de vibration des rayons transmis n'étant plus normal à la section principale de l'analyseur.

Pocklington mesurait le pouvoir rotatoire en tournant l'analyseur jusqu'à obtenir l'extinction complète du centre. Cette méthode n'est pas susceptible d'une grande précision, aussi les nombres qu'il indique pour le sucre paraissent-ils entachés d'erreurs qui atteignent plusieurs degrés : $+ 64^{\circ} \pm 6^{\circ}$ pour l'un des axes, $- 22^{\circ} \pm 2^{\circ}$ pour l'autre axe ⁽¹⁾. En réalité, ces nombres sont encore affectés par une erreur systématique dont nous verrons ultérieurement la cause, si bien que la précision obtenue par Pocklington dans ces mesures est seulement de l'ordre du cinquième de la valeur absolue du pouvoir rotatoire.

Pocklington a indiqué lui-même un meilleur dispositif d'observation : au lieu de regarder à l'œil nu le phénomène d'interférence localisé à l'infini, il revient au même de l'examiner dans le plan focal d'une lentille ; mais il est alors possible de grossir le phénomène avec une loupe, ce qui permet d'examiner des cristaux plus épais, sans être gêné par le resserrement excessif des anneaux. Ce dispositif n'est autre que celui utilisé par les minéralogistes pour l'examen des cristaux en lumière convergente.

En 1904, Dufet ⁽²⁾ modifia légèrement le microscope polarisant ordinaire pour l'adapter à l'étude des cristaux épais :

(1) D'après Pocklington.

(2) *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XXVII.

le collecteur à très court foyer fut donc remplacé par un objectif faible qui donnait dans son plan focal un phénomène d'interférence de plus grandes dimensions ; et ce phénomène était lui-même observé à l'aide d'un microscope de grossissement convenable. Dufet pouvait ainsi, quelle que fut la biréfringence du cristal employé, augmenter le diamètre apparent du premier anneau de telle façon que l'observation du centre du phénomène devint possible.

Malgré les perfectionnements ainsi apportés au dispositif initial, Dufet ne put que confirmer les mesures de Pocklington. Cependant, à la même époque Voigt ⁽¹⁾ mesurant la rotation suivant l'axe lévogyre du sucre, obtenait — 10° par centimètre, au lieu de — 22°, nombre de Dufet et de Pocklington.

Le problème de la mesure précise du pouvoir rotatoire des bi-axes fut repris, en 1914, par M. Wallerant ⁽²⁾, qui comprit la nécessité d'isoler un faisceau de rayons très exactement parallèles : la source lumineuse était constituée par un arc électrique placé derrière un diaphragme très étroit et très éloigné du cristal (16 mètres) ; le faisceau ainsi défini par l'ouverture du diaphragme et la surface utile du cristal, était reçu par un microscope disposé pour l'examen en lumière convergente. D'autre part, une glace sans tain renvoyait dans l'axe du microscope la lumière d'un bec Auer placé latéralement : on voyait ainsi simultanément dans le plan focal du collecteur une petite image brillante de l'arc éloigné, et le système d'anneaux d'interférence donnés par la lumière du bec Auer. En agissant sur l'orientation du cristal, on pouvait amener le point brillant au centre du premier anneau : le pinceau de rayons était alors parallèle à l'axe optique du cristal. Pour faire des mesures, on éliminait la lumière du bec Auer et l'on plaçait sur le

⁽¹⁾ *Göttinger Nachr.*, 1903, p. 184.

⁽²⁾ C. R., t. CLVIII, p. 91.

trajet des rayons incidents un filtre destiné à rendre la lumière monochromatique ; on recherchait alors l'extinction par rotation de l'analyseur.

Cette méthode a donné, pour le saccharose, les valeurs $+ 56^{\circ}$ et $- 12^{\circ}$ pour chacun des axes, en lumière jaune,

En résumé, pour le pouvoir rotatoire du sucre suivant l'axe gauche, on trouve les valeurs $- 10^{\circ}$ (Voigt), $- 12^{\circ}$ (Wallerant) et $- 22^{\circ}$ (Pocklington et Dufet). Les écarts entre ces valeurs sont tels qu'ils permettaient de douter de la constance du pouvoir rotatoire du saccharose et même de son existence en tant que phénomène défini. C'est ainsi qu'au début de mes recherches j'ai cru devoir chercher une explication de ces différences dans une variation possible de la direction des axes optiques d'un cristal à l'autre sous l'influence d'impuretés diverses. Mais j'ai pu bientôt me convaincre, par une étude minutieuse du phénomène, qu'il se reproduit identiquement dans tous les cristaux de sucre, quelle que soit leur origine. Les écarts observés sont dus seulement à la difficulté des mesures qui exige, ainsi qu'on s'en rendra compte, une extrême précision.

Avant d'exposer le mode expérimental qui m'a permis d'obtenir des mesures concordantes à quelques minutes près, il est indispensable d'étudier systématiquement l'état de polarisation des rayons qui ont traversé le cristal dans des directions faiblement inclinées sur l'axe optique, afin de voir quelle perturbation ils apportent dans la mesure du pouvoir rotatoire, et, par conséquent, avec quelle rigueur doit être réalisé le parallélisme du faisceau lumineux et de la direction de l'axe optique, pour que l'on puisse obtenir des mesures d'une précision donnée.

A. -- ÉTAT DE POLARISATION DES RAYONS INCLINÉS SUR L'AXE

Considérons une lame à faces parallèles (fig. 3), taillée normalement à un axe optique, et placée sur la platine d'un

microscope polarisant. De la lumière monochromatique et rectilignement polarisée traverse la lame cristalline, puis une lentille collectrice dont le rôle est de faire converger en chacun des points de son plan focal tous les rayons qui ont traversé le cristal parallèlement à une certaine direction, et qui, par conséquent, sont tous dans le même état de polarisation.

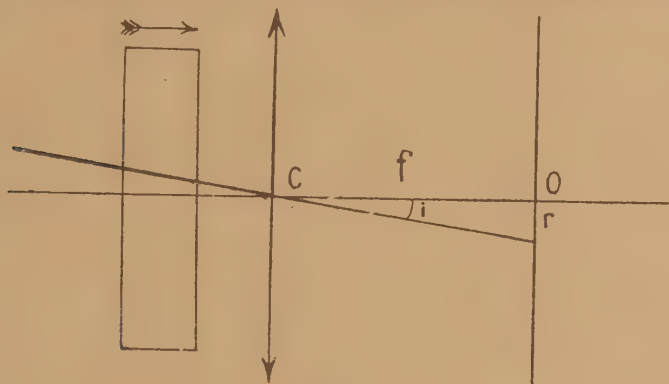


Fig. 3.

Il est commode d'utiliser chacun des points du plan focal du collecteur pour représenter la direction du faisceau de rayons y convergeant ; aussi prendrons nous ce plan focal pour plan de figure.

Soient O le point où perce l'axe optique (fig. 4) ox la trace du plan des axes optiques, le pôle de l'autre axe optique étant dans la direction x . Au point O convergent tous les rayons qui ont traversé la lame parallèlement à l'axe optique. Un point A quelconque, défini par ses coordonnées polaires (r, ω) , reçoit uniquement des rayons qui ont traversé la lame en faisant avec la direction de l'axe optique un angle i tel que $\operatorname{tg} i = \frac{r}{f}$. Du fait de la biréfringence, la lumière arrivant en A est généralement elliptique : nous définirons son état de polarisation par l'angle ξ du grand axe de l'ellipse avec ox et par l'ellipticité η .

Si nous désignons par X, sur la sphère de Poincaré ⁽¹⁾, la vibration rectiligne s'effectuant suivant ox , la vibration

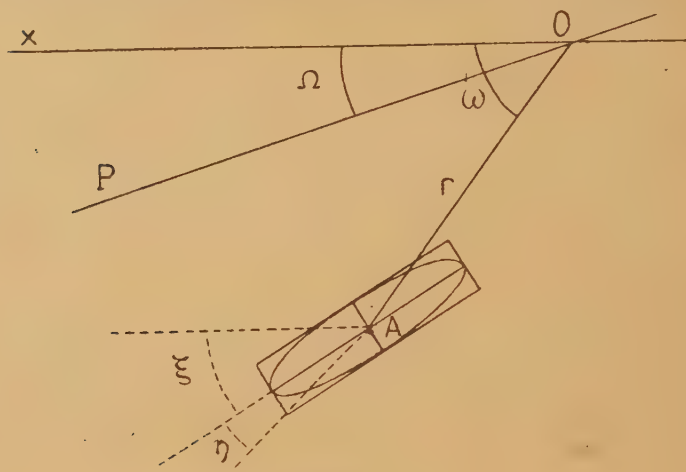


Fig. 4.

elliptique au point A sera présentée par le point Q, de longitude 2ξ et de latitude 2η (fig. 5).

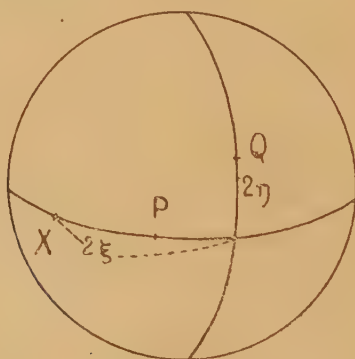


Fig. 5.

⁽¹⁾ Voir à ce sujet : Ch. Mauguin, *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 1911, XXXIV, p. 6.

Représentons également la lumière incidente : elle est polarisée rectilignement, et son azimuth de polarisation fait un angle α avec Ox ; le point représentatif P sera donc sur l'équateur et sa longitude sera 2α .

Nous allons étudier en quoi diffèrent les phénomènes d'interférence présentés par les cristaux actifs de ceux obtenus avec des cristaux dénués de pouvoir rotatoire.

Lame cristalline sans pouvoir rotatoire.

L'onde plane qui s'est présentée parallèlement à la face d'entrée, s'est propagée suivant l'axe optique et son azimuth de polarisation n'a pas varié ; elle est représentée sur la sphère par le point P.

Considérons maintenant une onde dont la normale fait l'angle i avec l'axe optique ; nous trouverons facilement les ondes réfractées en utilisant la construction de M. Ravéau ⁽¹⁾. Soit SI la normale à l'onde incidente (fig. 6), prolongeons SI de $IL = 1$, et menons la normale LK à la face d'entrée ; cette droite coupe en N et M la surface des indices tracée autour du point d'incidence. Les droites IN et IM sont les normales aux ondes réfractées.

Les rayons qui correspondent à ces ondes convergent au point A du plan focal ; nous allons déterminer l'état de polarisation de ces rayons.

Azimuts du plan de polarisation de la vibration ordinaire et de la vibration extraordinaire. — Joignons le point A aux pôles O et O' des deux axes optiques ; le pôle O' étant très éloigné dans la direction Ox , la droite AO' est sensiblement parallèle à Ox (fig. 7)

Les directions de vibration en A sont AB et AC bissectrices de l'angle OAO' ; les points B et C sont sur le cercle de centre O et de rayon $r = OA$. La vibration ordinaire

(1) *Bulletin de la Société français. de Minéralogie*, 1911, XXXIV, p. 24.

normalement à la précédente, est représentée par le point Q , diamétralement opposé à Q_0 .

Ligne neutre. — Les amplitudes de la vibration extraordinaire et de la vibration ordinaire s'obtiennent en projetant l'amplitude de la vibration incidente sur AB et sur AC . On

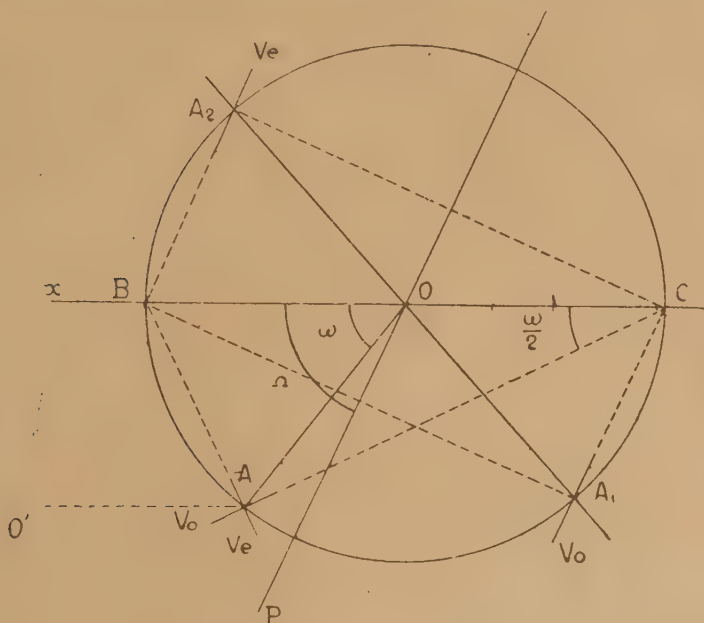


Fig. 7.

voit immédiatement qu'il existe sur le cercle de rayon r , deux points pour lesquels une seule vibration subsiste : si OP est la trace du plan de vibration de la vibration incidente, en A_1 , tel que la droite CA_1 soit parallèle à OP , la composante extraordinaire est nulle ; en A_2 , au contraire, c'est la vibration ordinaire qui n'existe pas.

Il en est de même pour tous les points situés sur la droite $A_1 A_2$ prolongée ; et, si l'on examine le plan focal à travers

un analyseur en croix avec le polariseur, tous ces points seront éteints, les vibrations s'y effectuant parallèlement à la vibration incidente. Cette droite est la portion d'hyperbole neutre qui nous apparaît rectiligne, dans le champ limité que nous observons autour du pôle de l'axe optique.

La ligne neutre fait avec Ox un angle 2Ω ; elle est con-

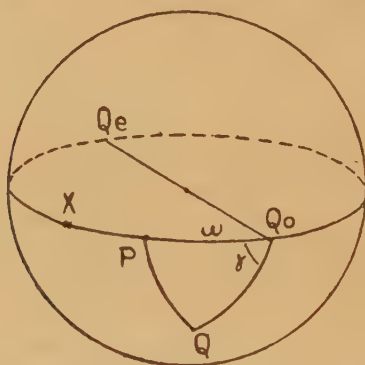


Fig. 8.

fondue avec Ox lorsque le polariseur est perpendiculaire ou parallèle à la ligne des pôles; elle tourne de l'angle 2Ω lorsque le polariseur tourne de l'angle Ω . L'azimut de la ligne neutre est donc mesuré par la longitude du point représentatif de la vibration incidente sur la sphère.

Différence de phase des vibrations ordinaires et extraordinaires. — Reprenons la construction de M. Raveau; la différence de marche introduite entre les deux vibrations par une lame d'épaisseur $e = 1$ est mesurée par MN .

On peut exprimer facilement ce retard en fonction de l'angle i que fait la normale à l'onde avec l'axe optique. Nous admettrons d'abord que les rayons traversent la lame cristalline sans subir de réfraction sensible, en raison de la petitesse de l'angle i ; on a alors $\text{tg. } i = \frac{r}{f}$, et nous confon-

drons l'angle i avec sa tangente. De la même façon nous confondrons la surface des indices, au voisinage du point ombilical, avec son cône tangent dont on voit les traces T et T' sur la figure 9. Le retard MN est alors égal à ϵi , avec
$$\epsilon = \frac{\sqrt{n_g^2 - n_m^2} \sqrt{n_m^2 - n_p^2}}{n_g \cdot n_p},$$
 quel que soit l'azimut du plan d'in-

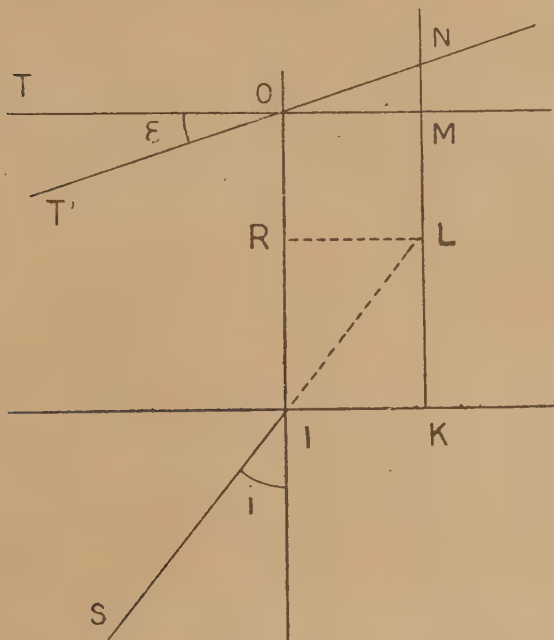


Fig. 9.

cidence autour de l'axe optique si la lame est taillée normalement à cet axe.

La différence de phase de la vibration ordinaire et de la vibration extraordinaire est donc $\frac{2\pi e \epsilon i}{\lambda}$, en désignant par e l'épaisseur de la lame, et par λ la longueur d'onde de la lumière incidente.

En résumé, au point A les vibrations Q_0 et Q_e se recombosent en donnant une vibration elliptique Q dont le point représentatif est obtenu en faisant tourner le point représentatif P de la vibration incidente autour du diamètre Q_0Q_e d'un angle $\gamma = \frac{2\pi e a r}{\lambda f}$ (fig. 8).

Lame cristalline douée du pouvoir rotatoire.

Le plan de polarisation d'une onde plane rectilignement polarisée et se propageant suivant l'axe optique, tourne dans le cristal d'un angle $\rho = \rho_0 e$; ρ_0 étant le pouvoir rotatoire de la substance par unité de longueur. Le point représentatif de la vibration passe de P en Q (fig. 10).

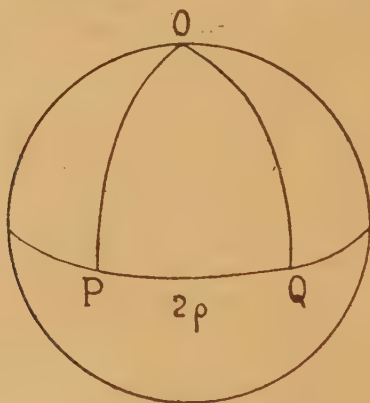


Fig. 10.

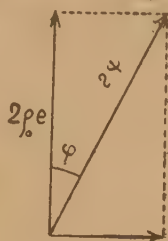
Dans une direction inclinée sur l'axe optique se superposent les effets de la biréfringence et du pouvoir rotatoire : en un point A (r, ω) du plan focal, la biréfringence aura fait tourner le point représentatif de la vibration de l'angle γ autour du diamètre équatorial Q_0Q_e , la longitude de Q_0 étant ω ; le pouvoir rotatoire fait, de son côté,

tourner le point représentatif de l'angle 2ρ autour du diamètre polaire.

L'effet résultant est une rotation 2ψ que l'on obtient par addition des vecteurs $\frac{2\pi e r}{\lambda f}$ et $2\rho_0 e$ (fig. 11).

Cette rotation s'effectue autour d'un diamètre passant par le point R, de longitude ω et de colatitude φ , définie par

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\gamma}{2\rho} = \frac{\pi e r}{\rho_0 \lambda f}.$$



$$\frac{2\pi e}{\lambda} \varepsilon \frac{r}{f}$$

Fig. 11.

En résumé, si le polariseur fait l'angle Ω avec le plan des axes optiques, au point A (r, ω) du plan focal la vibration sera représentée par le point Q obtenu en faisant tourner le point P, de longitude 2Ω , d'un angle $2\psi = \frac{2\rho}{\cos \varphi}$ autour du point R, de longitude ω et de colatitude φ (fig. 12).

Nous désignerons par α la différence de longitude entre les points P et R : la longitude de P étant l'azimut de la ligne neutre dans le plan focal (ligne neutre d'une lame de même biréfringence sans pouvoir rotatoire), α est donc l'angle de OA avec la direction de la ligne neutre (fig. 13).

Orientation et ellipticité de la vibration Q. — Au pôle de l'axe optique $\varphi = 0$, la vibration est rectiligne et son plan de polarisation a tourné de l'angle ρ . Au point A du plan focal la vibration est elliptique et représentée par le point Q sur la sphère ; l'orientation du grand axe de l'ellipse est ξ et l'ellipticité η . Mais immédiatement au voisinage du pôle, l'ellipticité est assez faible pour que la vibration puisse être encore considérée comme rectiligne, car, pratiquement, on peut l'éteindre d'une façon satisfaisante en mettant l'analyseur en croix avec le grand axe de l'ellipse : par contre cette position de l'analyseur, déterminée par l'orientation ξ du grand axe, n'est plus la même que celle correspondant à l'extinction du pôle de l'axe.

l'intermédiaire de φ . Nous développerons les valeurs de ξ et η en fonction des puissances croissantes de φ , en nous arrêtant aux premiers termes, ce qui sera toujours légitime au voisinage immédiat du pôle où l'effet du pouvoir rotatoire l'emporte sur l'effet de la biréfringence.

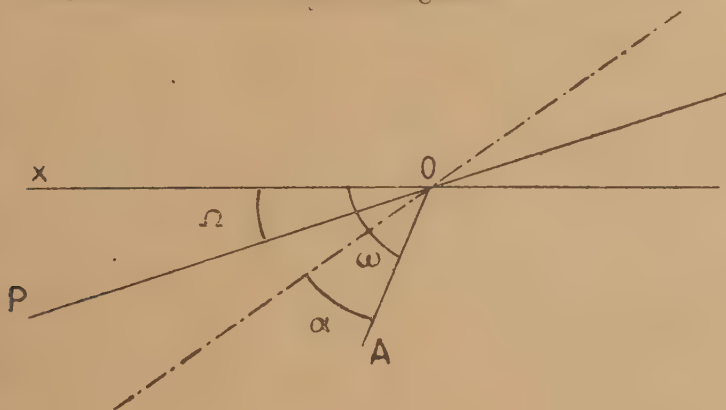


Fig. 13.

Calculons les valeurs des variables intermédiaires et de leurs dérivées par rapport à φ , pour la valeur $\varphi_0 = 0$ (fig. 12).

$$1^\circ \quad \psi = \frac{\rho}{\cos \rho} \quad \psi_0 = \rho \quad \left(\frac{d\psi}{d\varphi}\right)_0 = 0 \quad \left(\frac{d^2\psi}{d\varphi^2}\right)_0 = \rho.$$

$$2^\circ \quad \cos x = \sin \varphi \cos \alpha \quad x_0 = \frac{\pi}{2} \quad \left(\frac{dx}{d\varphi}\right)_0 = -\cos \alpha.$$

$$3^\circ \quad \sin y = \sin x \sin \psi \quad y_0 = \rho \quad \left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_0 = 0 \quad \left(\frac{d^2y}{d\varphi^2}\right)_0 = \rho - \operatorname{tg} \rho \cos^2 \alpha.$$

$$4^\circ \quad \operatorname{tg} u = \sin \alpha \operatorname{tg} \varphi \quad u_0 = 0 \quad \left(\frac{du}{d\varphi}\right)_0 = \sin \alpha.$$

$$5^\circ \quad \cotg v = \cos x \operatorname{tg} \psi \quad v_0 = \frac{\pi}{2} \quad \left(\frac{dv}{d\varphi}\right)_0 = -\operatorname{tg} \rho \cos \alpha.$$

$$6^\circ \quad \beta = u + v - \frac{\pi}{2} \quad \beta_0 = 0 \quad \left(\frac{d\beta}{d\varphi}\right)_0 = 0.$$

On peut maintenant calculer ξ :

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\xi &= \cos \beta \operatorname{tg} 2\gamma & \xi_0 &= \rho & \left(\frac{d\xi}{d\varphi}\right)_0 &= 0 \\ \left(\frac{d^2\xi}{d\varphi^2}\right)_0 &= \rho - \frac{\sin 2\rho}{2} + \sin^2 \rho \sin 2(\alpha - \rho) \end{aligned}$$

et en développant suivant les puissances croissantes de φ :

$$\xi = \rho + \frac{1}{2} \left[\rho - \frac{\sin 2\rho}{2} + \sin^2 \rho \sin 2(\alpha - \rho) \right] \varphi^2 + \dots$$

Cette expression met en évidence l'écart $\xi - \rho$ qui existe entre le pouvoir rotatoire vrai suivant l'axe optique et le pouvoir rotatoire apparent dans une direction inclinée sur l'axe.

Pour une valeur donnée de φ , c'est-à-dire pour une même inclinaison sur l'axe optique, l'écart est fonction de la direction du rayon par rapport au plan des axes. Le pouvoir rotatoire apparent est maximum pour $2(\alpha - \rho) = \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire $\alpha = \rho + \frac{\pi}{4}$, et a pour valeur :

$$\xi_m = \rho + \left[2\rho + 1 - \sqrt{2} \sin \left(2\rho + \frac{\pi}{4} \right) \right] \frac{\varphi^2}{4}.$$

Le pouvoir rotatoire apparent est minimum pour $\alpha = \rho + \frac{3\pi}{4}$ et sa valeur est :

$$\xi_m = \rho + \left[2\rho - 1 - \sqrt{2} \sin \left(2\rho - \frac{\pi}{4} \right) \right] \frac{\varphi^2}{4}.$$

La figure 14 représente les variations de $\xi_m - \rho$ et de $\xi_m - \rho$ en fonction de ρ , c'est-à-dire, ρ_0 étant constant, en fonction de l'épaisseur de la lame cristalline ⁽¹⁾. Le pouvoir rotatoire apparent maximum est toujours supérieur au pouvoir rotatoire vrai : au contraire $\xi_m - \rho$ est d'abord négatif

⁽¹⁾ Les ordonnées sont à une échelle arbitraire.

puis devient et reste positif. A partir d'une certaine épaisseur le pouvoir rotatoire apparent est donc toujours supérieur au pouvoir rotatoire vrai. On peut alors prendre comme valeur moyenne de l'écart sur le cercle de rayon r la valeur $\frac{\rho\varphi^2}{2}$ qui montre que le pouvoir rotatoire apparent s'écarte d'autant plus du pouvoir rotatoire vrai que l'épaisseur de la lame est plus grande.

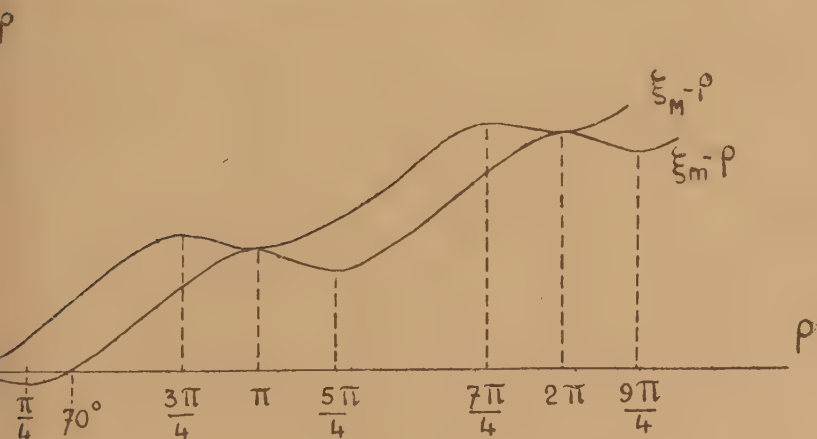


Fig. 14.

Ellipticité de la vibration. — On voit sur la sphère que :

$$\sin 2\eta = \sin 2\gamma \sin \beta$$

d'où :

$$\eta_0 = 0, \quad \left(\frac{d\eta}{d\varphi}\right)_0 = \sin \rho \sin (\alpha - \rho)$$

et, en négligeant les puissances supérieures de φ , on peut écrire :

$$\eta = \sin \rho \sin (\alpha - \rho) \varphi.$$

L'ellipticité est nulle pour $\alpha = \rho$, maximum pour $\alpha = \rho + \frac{\pi}{2}$.

Il existe donc, tout près du pôle de l'axe optique, une portion de droite faisant l'angle ρ avec la direction de la ligne neutre, en chaque point de laquelle l'ellipticité est nulle ; chacun des points de cette droite s'éteindra pour une certaine position de l'analyseur.

L'ellipticité est encore nulle pour $\rho = \pi$, et cela quelque soit α ; en même temps $\xi = \pi \left(1 + \frac{\varphi^2}{2}\right)$, ξ est également indépendant de α et ne dépend que de la distance du point A au pôle de l'axe. Les vibrations en tous les points d'un cercle de rayon r ont même azimut ; elles s'éteignent complètement et simultanément.

On peut chercher, ρ étant quelconque, quel est le lieu des points pour lesquels la vibration émergente est rectiligne,

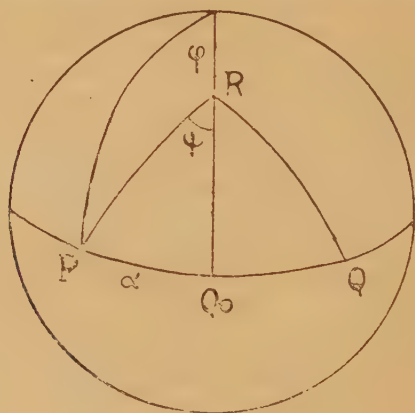


Fig. 15.

à l'intérieur du premier anneau de biréfringence. Ces points sont tels que la rotation 2ψ ramène le point P sur l'équateur : on a donc, fig. 15 :

$$\operatorname{tg} PQ_0 = \operatorname{tg} \alpha = \cos \varphi \operatorname{tg} \psi.$$

Très près du pôle $\cos \varphi = 1$, $\lg \alpha_0 = \lg \psi_0 = \lg \rho$; on retrouve la portion de droite d'ellipticité nulle. Mais faisons croître α à partir de la valeur ρ , en astreignant le point Q à rester sur l'équateur : ψ croît, donc également φ et par suite r . Le rayon vecteur du point A croît donc régulièrement à mesure que croît l'angle polaire; l'angle ψ finit par atteindre la valeur π et $\cos \varphi$ la valeur $\frac{\rho}{\pi}$; on est alors sur le pre-

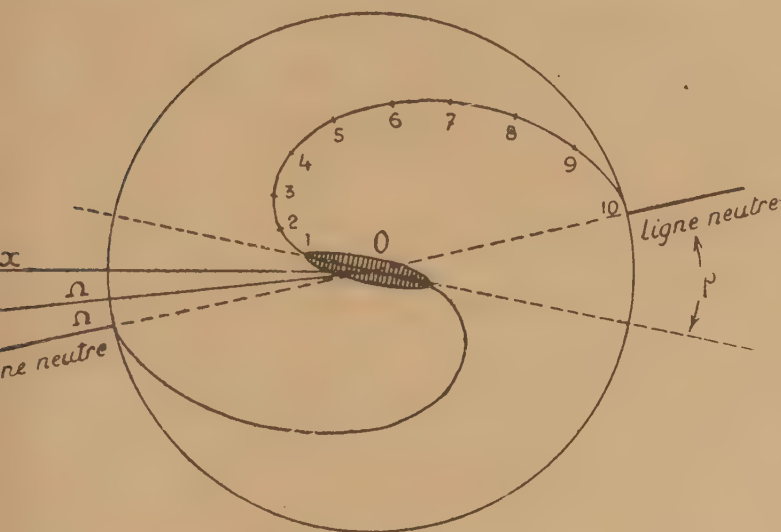


Fig. 16.

Saccharose : $e = 4,45$ mm. $\lambda = 578$ $f = 4$ mètres.

Les points numérotés sont éteints successivement pour les positions ci-dessous de l'analyseur, comptées à partir de la position d'extinction :

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+ 24°	26	34	50	70	100	120	135	150	165	180°

mier anneau noir et $\alpha = \pi$; la courbe rencontre donc le premier anneau sur la ligne neutre. Le lien cherché a la forme d'une S inscrite à l'intérieur du premier anneau et tangente en son centre à la droite faisant avec la ligne neutre l'angle $\alpha = \rho$, fig. 16.

Applications du calcul précédent.

Saccharose. — Le pouvoir rotatoire du sucre est d'environ 5° par millimètre pour la raie D. On trouvera ci-dessous les valeurs maximum et minimum du pouvoir rotatoire apparent pour des inclinaisons du faisceau lumineux de 1 à 3 centièmes de degré sur la direction de l'axe optique ; ces inclinaisons correspondent sensiblement à des distances r du pôle de l'axe allant de 1 à 3 millimètres, dans le plan focal d'une lentille de 6 mètres de foyer. Le calcul est fait pour une lame de 5 millimètres d'épaisseur.

Inclinaison des rayons	Pouvoir rot. app. maximum	Pouvoir rot. app. minimum
$0^\circ,01$	$25^\circ + 10'$	$25^\circ - 6'$
$0^\circ,02$	$25^\circ + 40'$	$25^\circ - 24'$
$0^\circ,03$	$25^\circ + 90'$	$25^\circ - 54'$

Acide tartrique. — Le pouvoir rotatoire est d'environ 10° par millimètre et la biréfringence considérable ; nous supposons que la lame a 5 millimètre d'épaisseur.

Inclinaison des rayons	Pouvoir rot. app. maximum	Pouvoir rot. app. minimum
$0^\circ01$	$50^\circ + 5^\circ5'$	$50^\circ - 1^\circ,41'$
$0^\circ,001$	$50^\circ + 3'3''$	$50^\circ - 0',8''$

Ainsi, dans le cas d'un cristal très biréfringent comme l'acide tartrique, pour mesurer une rotation de 50° à quelques minutes près, ce qui fait une précision de l'ordre de $\frac{1}{1000}$, il faudrait réaliser le parallélisme des rayons lumineux à moins de 1 millième de degrés.

B. — ETUDE EXPÉRIMENTALE DU PHÉNOMÈNE

On vient de voir combien est grande l'influence de l'inclinaison du faisceau lumineux sur la valeur du pouvoir rotatoire apparent : il est donc nécessaire de définir avec une

très grande précision la direction de l'axe optique et le parallélisme des rayons utilisés.

La direction des axes optiques dans un cristal bi-axe est variable avec la longueur d'onde de la lumière utilisée : on devra donc toujours employer de la lumière monochromatique obtenue à partir d'un spectre de raies. Nous calculerons plus loin l'influence d'un monochromatisme approché, et nous supposons dès maintenant que la lumière incidente est rigoureusement monochromatique.

Pratiquement, la seule façon de déterminer la direction d'un axe optique consiste à utiliser le phénomène d'interférence en lumière convergente : cette direction passe par le centre optique de la lentille et le centre des anneaux. On est donc ramené à déterminer avec précision le pôle de l'axe optique, et nous allons voir comment peut se faire cette opération, en étudiant l'allure générale du phénomène au voisinage du pôle.

Nous examinons donc, dans le plan focal d'une lentille collectrice, entre nicols croisés, le phénomène d'interférence donné par une lame cristalline taillée normalement à un axe optique ; c'est-à-dire une série d'anneaux noirs concentriques traversés par la ligne neutre. Si le cristal est inactif, la ligne neutre est parfaitement noire sur toute sa longueur ; si le cristal est doué d'un faible pouvoir rotatoire, cette ligne est légèrement estompée en son centre ; enfin un pouvoir rotatoire élevé supprime franchement la ligne neutre à l'intérieur des premiers anneaux. On a donc ainsi, à première vue, une idée de l'ordre de grandeur du pouvoir rotatoire de la substance cristallisée.

Les phénomènes qui se produisent lorsqu'on cherche à obtenir l'extinction du pôle de l'axe sont très différents suivant la grandeur de la rotation produite par le cristal.

Rotations faibles. — Si la rotation est faible, inférieure à 20° par exemple, une faible rotation de l'analyseur doit amener le pôle de l'axe à l'extinction : le sens du pouvoir rotatoire du cristal est donc celui dans lequel il faut tourner

l'analyseur pour voir immédiatement s'assombrir le centre du premier anneau ; en tournant en sens inverse, le pôle devient au contraire plus lumineux.

La planche I (fig. 1) représente le phénomène d'interférence donné par une lame de sucre taillée normalement à l'axe lévogyre, dans le plan focal d'une lentille collectrice ($f = 2$ mètres), entre nicols croisés. L'épaisseur de la lame est $e = 8$ millimètres ; la lumière incidente a pour longueur d'onde $\lambda = 0_{\mu},436$.

La figure 2 représente le phénomène d'interférence après rotation de l'analyseur de 24° vers la gauche.

Supposons que nous tournions l'analyseur dans le sens du pouvoir rotatoire de la substance ; nous allons voir s'éteindre successivement tous les points A du plan focal pour lesquels l'ellipticité η n'est pas très considérable.

Les points qui s'éteignent avant le pôle de l'axe sont ceux pour lesquels le pouvoir rotatoire apparent ξ est plus petit que ρ ; ils sont situés dans une direction faisant un angle $\alpha = \rho + \frac{3\pi}{4}$ avec la direction de la ligne neutre (voir p. 42).

Tous ces points sont d'ailleurs très près du pôle car l'ellipticité augmente vite dans cette direction.

L'analyseur ayant tourné de l'angle ρ le pôle s'éteint, puis successivement tous les points de la courbe en S, où la vibration est rigoureusement rectiligne : à chaque instant deux points A sont éteints, situés chacun sur une branche de l'S, et symétriquement par rapport au pôle de l'axe. On voit donc, à partir de l'extinction du centre, deux points noirs se détacher du pôle et s'éloigner en décrivant la courbe en S pendant que le centre s'éclaircit (fig. 15). Ces deux points vont se fondre dans le premier anneau au moment où celui-ci se trouve rétabli, l'analyseur ayant tourné de 180° . On retrouve alors le phénomène initial. Voir la planche III.

Au moment précis de l'extinction du pôle, l'œil qui observe derrière l'analyseur considère également comme éteints



Fig. 1.



Fig. 2.

tous les points pour lesquels η est petit, et ξ peu différent de ρ .

Or $\xi - \rho$ est du second ordre par rapport à la distance au pôle, alors que η varie comme cette distance même : donc, très près du pôle, tous les points de faible ellipticité seront éteints et la droite de direction $\alpha = \rho$ pour laquelle $\eta = 0$, apparaîtra comme une ellipse noire très aplatie, car l'ellipticité est justement maximum dans la direction $\alpha = \rho + \frac{\pi}{2}$ ⁽¹⁾.

Aussi, en pratique, dans les mesures de Pocklington et de Dufet, comme il est impossible de distinguer l'extinction du pôle, phénomène ponctuel, c'est l'extinction moyenne de cette ellipse que l'on prend pour l'extinction du centre. Or cette ellipse est allongée suivant la droite d'azimut $\alpha = \rho$ dont tous les points s'éteignent après le pôle ($\xi > \rho$); l'extinction moyenne de la surface elliptique se produit donc pour une rotation de l'analyseur supérieure à la valeur du pouvoir rotatoire vrai, d'où une erreur systématique qui fait que tous les nombres de Dufet et de Pocklington sont approchés par excès.

On peut diminuer cette cause d'erreur en augmentant l'éclat de la source. La tache elliptique comprend, en effet, un seul point où l'intensité de la lumière est totalement nulle, le pôle de l'axe; en tous les autres points l'intensité de la lumière transmise est une certaine fraction de l'intensité de la lumière incidente, et si l'on augmente l'éclat de la source, en un point donné de l'ellipse l'intensité émergente augmentera jusqu'à devenir sensible à l'œil : ce point ne fera donc plus partie de l'ellipse noire; le phénomène tend à devenir ponctuel. La surface elliptique ayant

⁽¹⁾ Ici nous jugeons à l'œil nu du phénomène moyen d'extinction, sans estimation précise de la rotation; ce qui importe d'abord c'est la petitesse de l'ellipticité. Au contraire, si l'on regarde chaque point isolément, avec un appareil déterminant ξ exactement, chacun de ces points se distinguera avec la plus grande facilité du point voisin par la variation du pouvoir rotatoire apparent. C'est le problème qui est traité page 55.

diminué, la moyenne des pouvoirs rotatoires apparents des points de l'ellipse se rapproche du pouvoir rotatoire vrai, et l'erreur systématique diminue.

Enfin l'augmentation de l'éclat de la source semblerait devoir augmenter la précision avec laquelle on apprécie l'extinction de la tache elliptique ainsi réduite ; malheureusement l'œil est ébloui par l'intensité de la lumière transmise dans les directions inclinées sur l'axe optique et n'a plus assez de sensibilité pour apprécier les faibles variations d'intensité du pôle au voisinage de l'extinction. L'expérience montre que l'on peut avec cette méthode faire des mesures à 2° près pour des rotations allant de 0 à 50°.

Rotations élevées. — Dès que la rotation est de l'ordre de 100°, le phénomène se régularise, tend à devenir circulaire, et le devient exactement lorsque $\rho = \pi$. On a vu, page 44, que le pouvoir rotatoire apparent ξ devient alors indépendant de α et a , par suite, même valeur pour tous les points d'un cercle de rayon r .

De plus ξ est toujours plus grand que ρ ; donc en tournant l'analyseur dans le sens du pouvoir rotatoire on éteindra d'abord le pôle de l'axe, puis on verra naître au centre un anneau noir dont le diamètre ira en croissant indéfiniment, pendant qu'un nouvel anneau prendra naissance chaque fois que l'analyseur aura tourné de 180°. Le phénomène est le même pour les pouvoirs rotatoires de plus en plus élevés.

On peut également trouver le sens du pouvoir rotatoire en analysant circulairement la lumière émergente, ainsi que l'a montré Pocklington. On voit alors les anneaux se disloquer et se raccorder par une extrémité à l'anneau de rayon plus petit et par l'autre à l'anneau extérieur ; on obtient ainsi une spirale dont les points de raccord sont d'autant plus parfaits que la rotation est plus élevée. Le sens de rotation de la spirale est celui du pouvoir rotatoire.

Si l'on mesure le pouvoir rotatoire par la méthode de Dufet dans le cas de rotations élevées, on trouve constam-

Fig. 1.



Fig. 2.

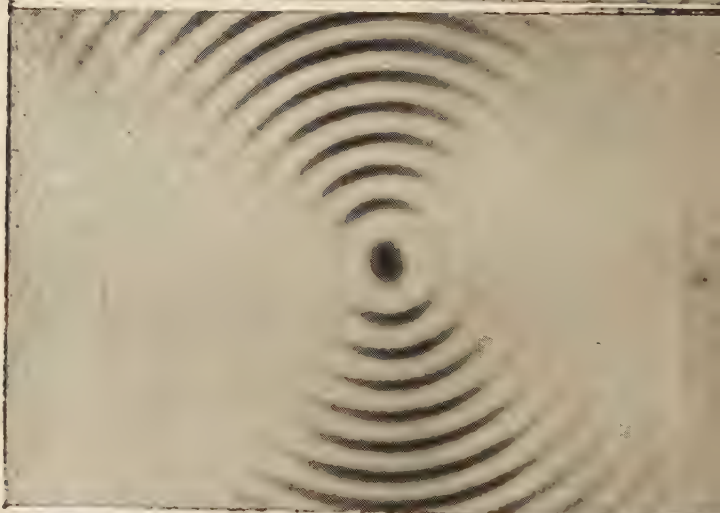


Fig. 3.



ment des valeurs trop fortes provenant de ce que l'on adopte pour extinction du centre l'extinction d'un petit cercle de rayon non nul. Or, la différence $\xi - \rho$ est alors de la forme $\frac{\phi\varphi^2}{2}$. L'écart croît comme la quantité à mesurer ;

il est donc parfaitement illusoire d'augmenter l'épaisseur de la lame pour augmenter la précision de la mesure.

La planche II (fig. 1) représente le phénomène d'interférence entre nicols croisés, donné par un cristal d'acide iodique (voir page 81). La rotation, pour la raie verte du mercure ($\lambda = 0\mu,546$) est de 235° : la ligne neutre est totalement supprimée à l'intérieur des deux premiers anneaux.

La figure 2 de la même planche correspond à l'extinction du pôle de l'axe après rotation de l'analyseur d'un angle de $235 - \pi = 55^\circ$. La tache centrale est presque circulaire.

La figure 3 représente la spirale parfaite obtenue en analysant circulairement la lumière.

Rotations moyennes. — Il peut y avoir hésitation sur le sens du pouvoir rotatoire lorsque la rotation est de l'ordre de 45° . On remarquera alors que la rotation de l'analyseur dans le sens du pouvoir rotatoire fait naître deux points noirs qui s'écartent du centre, tandis que la rotation en sens inverse détache ces deux points du premier anneau pour les faire se joindre au centre.

Pour ces valeurs moyennes du pouvoir rotatoire les deux points noirs sont en réalité deux zones noires qui annoncent déjà les anneaux parfaits des rotations élevées.

Enfin, en analysant circulairement la lumière, on obtient une spirale imparfaite, mais dont l'ébauche au centre indique nettement le sens du pouvoir rotatoire.

La planche III représente le phénomène donné en lumière convergente, entre nicols croisés, par une lame de sucre normale à l'axe dextrogyre, et d'épaisseur $e = 5^{\text{mm}},67$. La rotation est de 57° ($\lambda = 0\mu,436$) ; aussi la ligne neutre, placée ici horizontalement, est-elle complètement supprimée à l'intérieur du premier anneau ; elle est par contre

très nette entre le premier et le deuxième anneau. La comparaison des planches I, II et III montre bien la variation du phénomène en fonction de la valeur de la rotation.

Les figures 2, 3 et 4 de la planche III ont été obtenues dans les mêmes conditions que la figure 1, mais après les rotations suivantes de l'analyseur :

Planche III	Position de l'analyseur	
Fig. 1	0	Nicols à l'extinction
Fig. 2	+ 57°	Extinction du pôle
Fig. 3	+ 90°	Nicols parallèles
Fig. 4	+ 135°	

Une nouvelle rotation de 45° redonnerait au phénomène l'aspect de la figure 1.

Définition géométrique du pôle. — Il convient d'abord de donner au phénomène le maximum de netteté et de finesse ; on y parvient en augmentant l'éclat de la source et en supprimant toutes les lentilles destinées à augmenter le diamètre apparent des anneaux. Le diamètre nécessaire sera obtenu en diminuant la convergence de la lentille collectrice ; celle-ci sera totalement dénuée de biréfringence et par conséquent très mince ; d'ailleurs une lentille simple suffit car on opère toujours en lumière monochromatique ⁽¹⁾.

On place alors dans le plan focal de cette lentille un réticule pouvant se déplacer dans ce plan et l'on cherche à faire coïncider le croisement des fils avec le pôle de l'axe optique. Pour cela on provoque l'extinction du pôle et on détermine le centre de la tache elliptique de la façon suivante : les fils du réticule étant l'un horizontal, l'autre vertical, on agit sur l'orientation du polariseur de telle façon que la tache

(1) Ce dispositif est également avantageux pour photographier le phénomène d'interférence, il suffit en effet de placer la plaque photographique dans le plan focal de cette lentille.

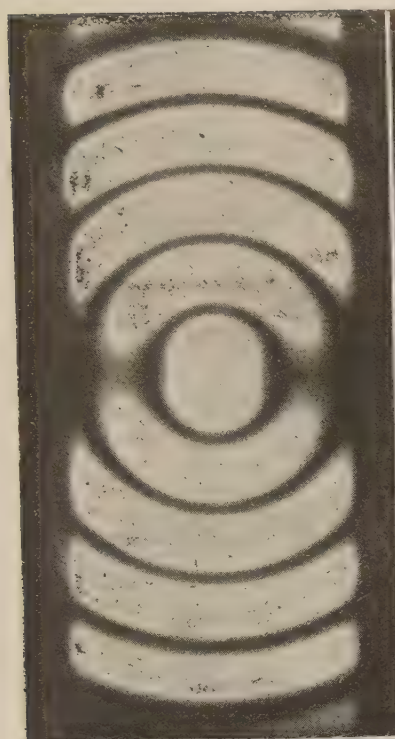


Fig. 1



Fig. 2.

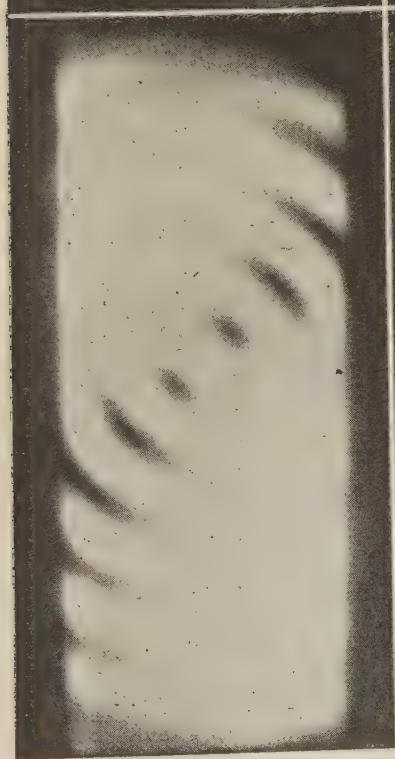


Fig. 4.



Fig. 3.

elliptique ait son grand axe horizontal ; le fil horizontal du réticule est alors amené en coïncidence avec le grand axe. On fait ensuite tourner le polariseur et l'analyseur de 45° ; l'ellipse tourne de 90° et devient verticale ; on amène alors le fil vertical du réticule en coïncidence avec le grand axe de l'ellipse. On répète deux ou trois fois cette manœuvre pour perfectionner et contrôler le centrage.

Délimitation du faisceau utilisé. — La direction de l'axe optique étant trouvée, on isolera un pinceau très étroit de rayons sensiblement parallèles à cette direction en plaçant derrière le réticule un écran percé d'un trou très petit, exactement centré sur le croisement des fils. Cet écran sera donc, lui aussi, porté par un support lui permettant de se déplacer dans un plan vertical ; on le placera très près du réticule et l'on arrivera à un centrage exact en examinant le croisement des fils avec une loupe à travers le trou du diaphragme.

La lumière qui traverse le diaphragme n'est pas composée de rayons exactement parallèles à l'axe ; pour un diaphragme de rayon donné ce parallélisme est d'autant plus parfait que la distance focale de la lentille est plus grande ; mais on dispose justement de cette variable dans des limites que nous fixerons plus loin.

En pratique, j'ai utilisé un diaphragme de 0 mm. 6 de diamètre et des lentilles ayant jusqu'à 710 centimètres de distance focale.

Dispositif polarimétrique. — L'état de polarisation de la lumière émergente étant rendu aussi homogène qu'on le désire par un choix convenable de la distance focale du collecteur, on peut étudier cet état de polarisation soit au moyen d'un analyseur elliptique soit plus simplement avec un polarimètre à pénombre ordinaire. Le premier dispositif permettra l'étude de la dispersion rotatoire anormale que présentent très nettement les cristaux actifs colorés, au voisinage des bandes d'absorption. Mais n'ayant mesuré les rotations que dans les régions de transparence, je me suis

seulement servi d'un polarimètre ordinaire à pénombres.

Le meilleur système polarimétrique est constitué par une lame demi-onde pour la radiation utilisée, recouvrant la moitié du champ ; on dispose ainsi à volonté de l'angle de pénombre, ce qui est indispensable, car la lumière est plus ou moins elliptique du fait de l'imperfection des cristaux et son intensité est variable avec la surface utile du cristal. Il faut, il est vrai, plusieurs de ces lames pour étudier la dispersion rotatoire ; mais, en pratique, deux suffisent lorsque l'on se limite à la lumière du mercure, une pour les raies jaunes et vertes l'autre pour la raie indigo.

On peut également utiliser une lame mince de quartz taillée normalement à l'axe ; mais il faudra disposer d'un assez grand nombre de lames d'épaisseur différentes pour obtenir les angles de pénombre les plus sensibles dans chaque cas.

Les autres dispositifs habituels, de Poynting, Cornu-Jellet ou Lippich ne peuvent être utilisés : il est en effet nécessaire de grossir assez fortement le système de plages pour qu'il soit vu sous le diamètre apparent le plus convenable, ce qui exige une ligne de séparation des plages sans épaisseur appréciable.

La lame demi-onde est portée par le diaphragme servant à limiter le champ dans le plan focal ; on met au point sur ce diaphragme au moyen d'une lunette en visant à travers l'analyseur qui est monté dans un cercle gradué et sur un pied lui permettant de se déplacer dans un plan vertical. On peut d'ailleurs rendre solidaires le diaphragme et l'analyseur.

On détermine l'orientation de la vibration émergente avec une précision d'autant plus faible que l'ellipticité de la vibration est plus grande, ellipticité due à l'imperfection du cristal ou à l'inclinaison des rayons sur l'axe optique. En pratique, dans la direction de l'axe, on peut mesurer des rotations faibles à quelques minutes près.

Détermination expérimentale du pôle et mesure du pou-

voir rotatoire. — J'ai étudié dans le cas du saccharose (axe dextrogyre), toute la zone elliptique sous le rapport du pouvoir rotatoire apparent ξ , en déplaçant progressivement le système de plages du polarimètre et déterminant en chaque point la direction d'extinction. La figure 17 montre le résultat de cette étude pour une lame de sucre de 4 mm. 45 d'épaisseur, la distance focale de la lentille étant de 440 centimètres. La distance des points est d'un millimètre et correspond à un angle de 0°,013. Il faut ajouter aux rotations indiquées la quantité + 24°.

On voit que, aux erreurs d'expérience près, la variation du pouvoir rotatoire est bien conforme à la variation de ξ établie précédemment. Dans la direction $\alpha = \rho + \frac{\pi}{4}$ l'écart $\xi - \rho$ est considérable et positif; l'écart est au contraire négatif dans la direction $\alpha = \rho + \frac{3\pi}{4}$. Tout le long de la droite $\alpha = \rho$ le pouvoir rotatoire apparent est supérieur au pouvoir rotatoire vrai; c'est la direction d'allongement de la tache centrale, suivant laquelle l'ellipticité de la vibration est nulle; l'ellipticité est au contraire maximum dans la direction $\rho + \frac{\pi}{2}$.

Il est donc possible, par le seul examen de la figure, de déterminer la position exacte du pôle qui est le centre de symétrie du phénomène. On peut ainsi corriger les erreurs de centrage qui ont pu se produire et connaître la valeur du pouvoir rotatoire dans la direction de l'axe avec toute la précision que comportent les mesures polarimétriques.

Cependant, comme cette étude est longue et pénible, on préférera dans la majorité des cas s'en tenir au centrage obtenu à l'aide du réticule: il est alors indispensable de connaître la grandeur des erreurs auxquelles expose un écart possible de centrage.

Influence du centrage. — Nous supposons que la surface du diaphragme est infiniment petite; l'état de polarisation

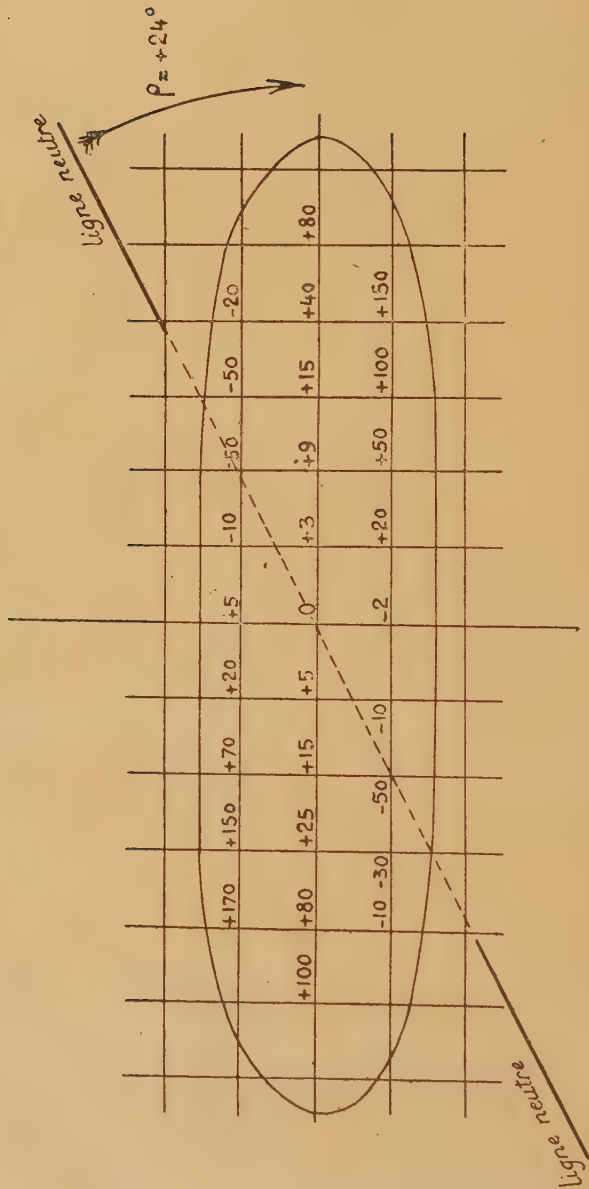


Fig. 17.

de la lumière émergente est donc homogène. L'influence d'un défaut de centrage est alors donnée par la formule :

$$\xi - \rho = \frac{1}{2} \left[\rho - \frac{\sin 2\rho}{2} + \sin^2 \rho \sin 2(\alpha - \rho) \right] \varphi^2.$$

Avec une lentille de 6 mètres de distance focale et des cristaux d'épaisseur moyenne (quelques millimètres), les dimensions du phénomène d'interférence sont suffisantes pour qu'on puisse réaliser le centrage à 0 mm. 5 près ; il résulte de cet écart possible une erreur sur la mesure du pouvoir rotatoire qui ne dépasse pas la quantité $\xi_m - \rho$ calculable par la formule précédente.

Il est maintenant possible de fixer l'ouverture du diaphragme : on peut en effet admettre sur l'appareil polarimétrique tous les rayons dont l'azimut de polarisation est compris entre ρ et ξ ; la lecture en sera facilitée et la valeur moyenne ne dépassera pas ρ d'une quantité supérieure à l'erreur introduite par le défaut de centrage. On donnera donc au diaphragme un diamètre égal à l'écart possible de centrage, soit 0 mm. 5.

Influence de l'épaisseur de la lame. — Nous venons de fixer une limite supérieure de l'angle que font avec l'axe optique les rayons admis sur l'appareil polarimétrique, soit 0°,005, ce qui donne la valeur de φ pour une substance déterminée. La valeur de $\xi_m - \rho$ ne dépend plus maintenant que de l'épaisseur de la lame cristalline.

Si la rotation ρ est élevée, l'écart $\xi - \rho$ est positif pour tous les rayons admis ; on est assuré que la lecture faite correspond à un pouvoir rotatoire moyen supérieur au pouvoir rotatoire vrai.

Si la rotation est plus petite que 70°, valeur pour laquelle $\xi_m - \rho$ devient négatif, il entre dans le diaphragme des rayons dont le pouvoir rotatoire apparent est plus petit que ρ et qui compensent partiellement l'effet de ceux pour lesquels $\xi > \rho$; le pouvoir rotatoire moyen se rapproche du pouvoir rotatoire vrai.

Pour déterminer l'épaisseur la plus favorable, il faut comparer la précision de la mesure polarimétrique avec l'écart $\xi - \rho$ moyen des rayons admis; l'épaisseur optimum est celle pour laquelle ces deux causes d'erreur sont du même ordre. Or la mesure polarimétrique peut se faire, dans les conditions moyennes, avec une erreur qui ne dépasse pas 0°,1; on doit donc avoir $\xi - \rho \leq 0°.1$. On calcule par approximations ou graphiquement à l'aide des courbes de la figure 14 la valeur de la rotation optimum.

Pour le saccharose, cette rotation est d'environ 35° et correspond à une épaisseur $e = \frac{35}{5} = 7$ millimètres. On peut donc espérer pouvoir mesurer le pouvoir rotatoire du sucre avec une erreur inférieure à $\frac{1}{350}$.

Pour l'acide tartrique la rotation optimum est seulement de 9°, c'est-à-dire celle d'une lame de 0,9 millimètres et la précision de la mesure est seulement de l'ordre du centième ⁽¹⁾.

Il faut toutefois remarquer que ces écarts sont des limites supérieures, et que l'acide tartrique possède une biréfringence exceptionnelle.

Surface utile du cristal. — Les cristaux utilisés n'étant jamais homogènes dans toute leur étendue, il est nécessaire de placer en avant de la lame cristalline un diaphragme délimitant la région la plus parfaite du cristal, afin de diminuer l'ellipticité de la vibration transmise dans la direction de l'axe.

Par contre, la réduction de la surface utile du cristal fait intervenir des phénomènes de diffraction qui diminuent l'homogénéité des rayons aboutissant en un point donné du plan focal: en effet la diffraction limite le pouvoir sépara-

(1) Lorsque l'épaisseur optimum est seulement de l'ordre du millimètre, il ne faut pas oublier que la mesure de cette épaisseur comporte une erreur qui est également de l'ordre du centième.

teur de la lunette constituée par la lentille de grande distance focale; et si l'on veut admettre sur l'appareil polarimétrique les seuls rayons primitivement compris dans un angle solide i autour de la direction de l'axe optique, il faut que ce pouvoir séparateur soit au moins égal à $\frac{1}{i}$; le diamètre D de l'ouverture de la lentille collectrice, c'est-à-dire de la surface utile du cristal, doit donc satisfaire à la relation $\operatorname{tg} i = \frac{1,22\lambda}{D}$; pour les valeurs $\lambda = 0^{\mu},5$ et $i = 0^{\circ},005$, on trouve $D = 7$ millimètres.

Ainsi, dans le plan focal de la lentille de 6 mètres de foyer le diaphragme de 0 mm. 5 de diamètre n'opère la sélection attendue que si le cristal présente une surface utile de 7 millimètres de diamètre environ. Or l'expérience montre qu'il est très difficile d'obtenir un phénomène d'interférence parfaitement pur avec des ouvertures de plus de 7 ou 8 millimètres. L'angle de $0^{\circ},005$ apparaît donc comme une limite imposée par la diffraction à la définition expérimentale de la direction de l'axe optique.

Partant de cette donnée, il devient théoriquement indifférent de prendre une lentille collectrice de plus ou moins grande distance focale, pourvu que le rapport $\frac{r}{f}$ du diamètre du diaphragme à cette distance focale, reste constant et égal à $\operatorname{tg}. 0^{\circ},005$. Ce sont donc des raisons d'ordre pratique qui permettent de fixer le diamètre du diaphragme: la précision des organes de translation qui doivent permettre le centrage du réticule et du polarimètre, la facilité de construction du diaphragme, sont les deux facteurs importants. Il faut en effet que l'ouverture soit circulaire, à bords nets, et que l'on puisse placer correctement une lame demi-onde sur la moitié du champ; il faut surtout que l'on puisse déplacer la masse assez considérable du polarimètre lié au diaphragme de quantités petites relativement au diamètre de cette ouverture. Ces conditions sont

fort difficiles à réaliser dès que l'on descend au dessous du millimètre.

Pour toutes ces raisons, le dispositif que j'utilise comporte une distance focale maximum de 710 centimètres, utilisée avec un diaphragme de 0 mm. 6 de diamètre.

Influence du monochromatisme de la lumière. — Si le monochromatisme n'est pas parfait, la dispersion des axes vient encore gêner l'observation. Imaginons, en effet, que l'on se propose d'utiliser la lumière de l'arc électrique purifiée spectralement; les longueurs d'onde des vibrations qui traversent le cristal sont comprises entre des valeurs extrêmes λ_1 et λ_2 , dont l'intervalle dépend de la largeur des fentes du spectroscopie. Supposons que la direction d'observation soit celle de l'axe optique du cristal pour la vibration de longueur d'onde moyenne $\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$; cette même direction est inclinée sur les directions des axes correspondant aux autres radiations et transmet donc à la fois des vibrations rectilignes d'azimut ρ et des vibrations légèrement elliptiques d'azimut ξ . La perturbation est identique à celle introduite par la diffraction et par la surface utile du diaphragme de champ.

Il est facile de calculer, en fonction de la dispersion des axes, la largeur de la fente du spectroscopie qui laisse au dispositif précédemment décrit toute sa sensibilité. L'étroite bande de spectre utilisée doit être telle que la variation de longueur d'onde en passant d'une extrémité de la bande à l'autre corresponde à une variation de la direction de l'axe au plus égale à $0^\circ,005$.

Admettons une dispersion d'axes de 4° pour l'ensemble du spectre visible, ce qui est une dispersion élevée mais nullement extraordinaire; admettons encore que cette dispersion soit une fonction linéaire de la longueur d'onde; l'écart entre les longueurs d'ondes extrêmes doit être inférieur à

$$\Delta\lambda = (0,8 - 0,4) \frac{0,005}{4} = 0^\mu,0005.$$

C'est l'intervalle qui sépare les deux raies D du sodium. Ainsi, pour peu que la dispersion des axes soit supérieure à 4° , la lumière du sodium n'est pas suffisamment monochromatique. Il y a là une difficulté nouvelle, spéciale aux cristaux bi-axes.

Il est donc pratiquement impossible de purifier suffisamment par aucune méthode la lumière de l'arc électrique en lui conservant une intensité convenable, et l'on doit s'en tenir aux sources concentrant dans des raies étroites une grande intensité lumineuse : la lumière de l'arc à mercure convient particulièrement bien ; on utilisera les raies de longueurs d'onde 579, 577, 546 et 436 séparées spectralement. Dans les cas de dispersion presque nulle des axes, on pourra grouper les deux raies jaunes, ce qui facilitera l'observation.

C. — DISPOSITIF ET MODE EXPÉRIMENTAUX

Réglage du cristal. — On projette l'image d'un arc à vapeur de mercure sur la fente avant d'un spectroscopie à déviation constante dont la deuxième fente F sert de source monochromatique (fig. 18) ; cette fente est placée au foyer d'une lentille L d'environ 20 centimètres de distance focale. La lumière traverse ensuite un polariseur P et un analyseur A à champ normal, portés chacun par un cercle gradué ; entre ces deux prismes une platine ⁽¹⁾ supporte le cristal C et permet de l'orienter dans la direction voulue. Ce dispositif peut être réalisé au moyen d'un microscope dont on a supprimé toutes les lentilles, et dont l'analyseur est susceptible de rotations mesurables ; il est cependant indispensable que les prismes polariseurs aient leurs faces d'entrée et de sortie perpendiculaires à la direction du faisceau lumineux.

On observe d'abord avec une lunette ordinaire à réticule,

(¹) Platine de Fedorow à 3 rotations.

telle qu'il en existe dans tous les laboratoires ; si l'on se sert d'un microscope polarisant comme banc d'optique, on réalise simplement une lunette convenable en plaçant sur le porte objectif une lentille simple de 20 à 25 centimètres de distance focale ; on met au point sur son plan focal à l'aide d'un oculaire à réticule que l'on déplace en agissant sur la crémaillère spéciale disposée pour l'emploi de la lentille de Bertrand. On obtient ainsi le grandissement que cherchait Dufet beaucoup plus simplement, et les franges sont plus nettes.

En l'absence de lame cristalline, et si les prismes polariseurs sont parallèles, on observe, dans le plan focal de cette lentille, une image de la source sous la forme d'une bande verticale très lumineuse ; on réalise alors l'extinction avec une grande précision.

La lame cristalline placée sur la platine de Fédorow rétablit l'image de la fente lumineuse, barrée par des franges noires très étroites en raison du grand éclat de la source. En agissant sur l'orientation de la lame on fait défiler les anneaux jusqu'à ce que le pôle de l'axe apparaisse au milieu du champ lumineux. Il est quelquefois avantageux, si la lame n'est pas exactement normale à l'axe, d'agrandir le champ de façon à ce qu'on puisse voir en même temps un grand nombre d'anneaux : on place alors une lentille convergente devant le cristal ; le pôle trouvé, on supprime cette lentille.

Pour peu que la rotation imprimée par le cristal soit de quelques degrés, elle est immédiatement visible au seul aspect de la ligne neutre. On détermine facilement le signe du pouvoir rotatoire en tournant l'analyseur ou en plaçant une lame quart d'onde à 45° de la section principale de l'analyseur afin d'analyser circulairement la lumière.

Correction de perpendicularité. — L'existence du pouvoir rotatoire étant reconnue, il convient de déterminer avec précision l'inclinaison de l'axe optique sur la normale à la lame, afin de connaître exactement l'épaisseur du cristal

traversée dans la direction de l'axe. Il est, en effet impossible de tailler dans le cristal des faces rigoureusement normales à l'axe optique; d'ailleurs, le seraient-elles pour la lumière du sodium, qui sert ordinairement à régler les opérations de la taille, qu'elles ne le seraient plus pour les autres radiations en raison de la dispersion des axes optiques.

Cette mesure de l'inclinaison de l'axe sur la normale à la lame pour une radiation donnée se fait très facilement de la façon suivante : on amène en coïncidence le pôle de l'axe avec le croisement des fils du réticule, puis on fait tourner la lame cristalline autour de la normale aux faces parallèles, ce qui s'obtient simplement en faisant tourner dans son plan la platine qui supporte le cristal : on voit alors le pôle se déplacer et décrire un arc de cercle ; lorsque, après une rotation de 180° , le pôle est revenu sur le fil horizontal du réticule, on le ramène sur le croisement des fils en agissant sur un axe de rotation vertical de la platine de Fédorow. On lit la rotation nécessaire : c'est le double de l'angle que font, dans l'air, la direction de l'axe optique et la normale à la lame. Connaissant l'indice moyen de la substance, on en déduit l'angle intérieur, et, par suite, la correction d'épaisseur cherchée.

Je me suis attaché à n'utiliser que des lames pour lesquelles l'inclinaison de l'axe ne dépassait pas quelques degrés ; si la dispersion des axes est élevée, il devient alors nécessaire de tailler des lames normalement à l'axe du jaune moyen, et d'autres normalement à l'axe violet ; mais on évite ainsi les perturbations que peut causer l'incidence oblique sur l'azimut de polarisation de la lumière et l'on diminue la correction de perpendicularité dont justement la détermination devient moins précise lorsque l'obliquité augmente, l'indice moyen n'étant pas toujours connu avec une approximation suffisante, surtout dans le cas de cristaux présentant un pouvoir rotatoire élevé.

Centrage du polarimètre. — Le cristal étant réglé, on

remplace la lunette par la lentille de grande distance focale L' (fig. 18).

L'observateur se transporte alors dans le plan focal de cette lentille qu'il examine avec une loupe L'' de grand diamètre (10 centimètres environ) en mettant l'œil à l'emplacement de l'anneau oculaire : on retrouve l'image agran-



Fig. 18.

die F' de la fente F du spectroscopie et le phénomène d'interférence ; on cherche le pôle de l'axe et on détermine approximativement sa position à l'aide du réticule mobile. On transporte ensuite l'analyseur en arrière du plan focal,



Fig. 19.

entre la loupe et l'anneau oculaire, très près de ce dernier (fig. 19) : on constate toujours un déplacement du pôle de l'axe dû à ce que les rayons étaient primitivement déviés par l'analyseur. La position du pôle est alors exactement déterminée par le procédé indiqué à la page 52. Etant donnée l'étroitesse du champ lumineux, on conçoit qu'il soit indispensable d'utiliser des prismes polariseurs sans déviation, pour que les rotations nécessaires aux réglages n'influencent pas sensiblement sur la direction moyenne du faisceau lumineux.

Le réglage étant fait, on enlève la loupe L'' et l'analyseur A que l'on remplace par le polarimètre muni du dia-

diaphragme de champ D (fig. 20). On déplace le polarimètre dans le plan vertical au moyen des deux crémaillères rectangulaires jusqu'à ce qu'apparaisse exactement au milieu du diaphragme le croisement des fils du réticule. Il suffit alors d'enlever le réticule pour pouvoir faire la mesure polarimétrique. On remarquera qu'il n'existe à ce moment sur le trajet de la lumière, entre le polariseur et l'analy-



Fig. 20.

seur, que *le cristal et la lentille mince* ; la mesure s'effectue donc dans des conditions presque identiques à celles de la mesure du pouvoir rotatoire des liquides.

Il est avantageux de pouvoir enlever instantanément le réticule et de pouvoir le remettre exactement en place : on y parvient simplement en le rendant solidaire de son support par l'intermédiaire d'une charnière.

La lecture faite, il est bon de contrôler le centrage du polarimètre et du réticule en recommençant en sens inverse les opérations de réglage.

Tous les supports et les tables doivent être parfaitement stables, et le laboratoire lui-même ne doit pas être ébranlé par le fonctionnement de machines ou le roulement de voitures.

Enfin, il est évident que *tout le réglage est à refaire dès que l'on change la longueur d'onde de la lumière incidente.*

Utilisation d'un cristal donné. — Une fois déterminé l'ordre de grandeur du pouvoir rotatoire d'une substance donnée sur un cristal quelconque, on calcule l'épaisseur optimum devant servir aux mesures.

Supposons que l'on dispose d'un cristal homogène, également développé dans toutes les directions, et d'un volume

d'environ un centimètre cube : on taillera deux faces normalement à un axe optique, en laissant au cristal l'épaisseur la plus grande qu'il sera possible, 8 millimètres par exemple ; on fera avec cette lame une première détermination du pouvoir rotatoire. On usera ensuite une face de façon à pouvoir mesurer le pouvoir rotatoire sous 7 millimètres, 6 millimètres, etc., jusqu'à l'épaisseur optimum qui sera par exemple de 4 millimètres. On adoptera comme valeur du pouvoir rotatoire le résultat de cette dernière mesure, si toutefois on est satisfait de sa précision.

Il est prudent d'opérer de cette façon, car il convient de traiter avec précaution des cristaux obtenus souvent au prix de grandes difficultés ; et l'on risque d'autant plus de briser le cristal qu'on le laisse plus longtemps sur la meule. Il est donc indiqué de ne l'user que progressivement, et d'utiliser la lame à faces parallèles dès qu'elle se prête aux mesures.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux

A. — RÉSULTATS GÉNÉRAUX

Constance du pouvoir rotatoire. — Le premier problème qui se pose est de savoir si le pouvoir rotatoire de structure est bien une constante caractéristique de la substance cristallisée. Il est évident que deux cristaux de structures identiques présentent des pouvoirs rotatoires identiques, mais la structure ne peut-elle varier d'un cristal à l'autre d'une même substance, entraînant par là-même une variation du pouvoir rotatoire? Cette question qui semble contradictoire avec la définition du cristal, se pose cependant pour les cristaux actifs.

Alors qu'une substance quelconque adopte en cristallisant une seule disposition de ses molécules qui conduit à des cristaux tous identiques, les corps particuliers qui nous intéressent, donnent naissance à deux sortes d'édifices, inverses les uns des autres, non superposables et dont les propriétés physiques sont différentes.

On peut se demander si ces deux formes inverses peuvent concourir à la formation d'un cristal unique; si, en un mot, les formes gauches et droites peuvent syncristalliser. La question se pose du fait du défaut d'homogénéité des cristaux de quartz: on répète volontiers, après Descloizeaux,

qu'un cristal de quartz homogène dans toute son étendue est une rareté minéralogique ; un cristal parfait sous le rapport des formes extérieures se montre en effet souvent constitué de portions droites et de portions gauches au point de vue optique.

Un cristal droit peut donc continuer à croître sous la forme gauche, puis de nouveau, sous la forme droite, tout comme un cristal d'alun grossit indifféremment dans des solutions d'alun de chrome ou d'alun ordinaire. Il n'y a là rien de contradictoire avec ce que nous connaissons de la structure du cristal, les formes droites et gauches ayant même réseau.

✓ Mais la comparaison avec la faculté de syncrystallisation des aluns va-t-elle se poursuivre ? Précisons dans le cadre des structures de Mallard ou de Bragg : allons-nous trouver des cristaux de quartz formés de paquets de lamelles alternativement empilées de droite à gauche et de gauche à droite, ces paquets pouvant être sub-microscopiques ; ou encore des cristaux formés de files hélicoïdales de molécules, tantôt dextrogyres, tantôt lévogyres ? Et, comme conséquence, existe-t-il des cristaux de quartz inactifs, et d'autres dont le pouvoir rotatoire est compris entre $-\rho$ et $+\rho$.

Il est fort difficile de savoir quelle réponse apportent les faits, si l'on consulte les mémoires qui traitent du pouvoir rotatoire cristallin ; il semble que fort souvent les expérimentateurs aient attribué plus d'importance aux cas exceptionnels, obtenus dans des cristallisations troublées, qu'aux faits concordants, de beaucoup les plus nombreux.

Il est excessif de dire qu'un cristal de quartz homogène est une rareté : dans toute son étendue, peut-être ; et cela n'est pas étonnant, si l'on pense qu'en augmentant de volume le cristal s'est heurté à d'autres cristaux, a recueilli sur sa surface des germes de structure inverse qui ont, localement, causé les perturbations que nous constatons. Il existe d'ailleurs du quartz homogène, qui sert d'étalon en

polarimétrie et dont on fait des lentilles et des prismes d'un volume relativement considérable.

On a cependant décrit, dans quelques cas, le passage sans solution de continuité d'une zone droite à une zone gauche ; mais il semble qu'il s'agissait alors d'une région non optiquement homogène car il n'est jamais indiqué de variation continue du pouvoir rotatoire entre les deux zones de rotations inverses.

Voici comment M. Bouasse ⁽¹⁾, dont la clarté d'exposition est bien connue, résume les opinions diverses des cristallographes :

« L'expérience montre qu'il existe des quartz droits, « gauches et aussi des quartz inactifs.

« Les uns disent que le vrai quartz n'a pas de pouvoir « rotatoire mais qu'en empilant convenablement des lames « de ce vrai quartz on obtient le quartz droit et le quartz « gauche.

« Les autres disent que le vrai quartz est droit ou gauche, « mais que pour construire un édifice stable, on peut utiliser des matériaux des deux espèces ; d'où les cristaux « inactifs par compensation. »

Contrairement à ces conclusions, je crois qu'il n'est pas expérimentalement établi qu'il existe des quartz inactifs ni des quartz à pouvoir rotatoire réduit, qui résulteraient d'inégales quantités de formes droites et de formes gauches engagées dans le même édifice.

Sans nier la possibilité de la syncrystallisation des formes inverses je dis seulement que l'existence de cette propriété n'est pas démontrée, et les recherches que j'ai poursuivies sur d'autres substances que le quartz, montrent, au contraire, que le pouvoir rotatoire cristallin, dans tous les cas étudiés, *est une quantité invariable*.

De plus, si l'on évite pendant la croissance du cristal la formation spontanée de germes cristallins, on constate que

⁽¹⁾ *Traité de Physique*, t. VI, page 371.

le cristal est toujours rigoureusement homogène au point de vue du pouvoir rotatoire, c'est-à-dire droit ou gauche dans toutes ses parties.

On peut donc dire qu'une cristallisation régulière, conduite à partir d'un seul germe, donne toujours des édifices cristallins homogènes. Il est probable qu'il en serait de même pour le quartz et qu'il faut attribuer ses défauts d'homogénéité à des conditions défectueuses de cristallisation ; les accollements de cristaux droits et gauches sont alors des macles par mériédrie dues à l'orientation de petits cristaux de formes inverses sur le cristal initial ; il n'y a probablement jamais syncristallisation, c'est-à-dire alternance régulière d'éléments cristallins droits et gauches, avec une période qui soit de l'ordre de celle du réseau.

Dissymétrie et pouvoir rotatoire. — Après avoir mesuré avec soin le pouvoir rotatoire du saccharose — j'indiquerai plus loin les valeurs trouvées — j'ai recherché d'une façon systématique cette propriété dans les substances à structure dissymétrique : ne pouvant étudier toutes ces substances, j'ai fait, parmi celles dont la dissymétrie relève de la structure cristalline, un choix uniquement dicté par des considérations pratiques, en particulier la facilité plus ou moins grande avec laquelle je pouvais me procurer une quantité suffisante de ces corps pour les faire commodément cristalliser. J'ai ainsi étudié les cristaux suivants :

Formiate de strontium à $2H^2O$.	Oxalate double d'ammonium et potassium.
Formiate de strontium anhydre.	Oxalate d'ammonium.
Formiate de plomb anhydre.	Acide iodique.
Formiate de baryum anhydre.	Sulfate d'hydrazine.
Sulfate de magnésium à $7H^2O$.	Phosphate de sodium.
Sulfate de nickel à $7H^2O$.	Sulfate de lithium.
Sulfate de zinc à $7H^2O$.	
Chromate de magnésium à $7H^2O$.	

Tous ces cristaux présentent d'une façon très nette la propriété rotatoire, et certains d'entre eux avec une intensité considérable. On trouvera à la fin de ce chapitre les

valeurs trouvées pour les raies jaunes, vertes et indigo du mercure avec ceux seulement de ces corps qui m'ont permis des mesures satisfaisantes; encore beaucoup de ces nombres sont-ils loins d'être déterminés avec la même précision que le pouvoir rotatoire du saccharose. Il importait d'abord de montrer l'existence du pouvoir rotatoire, ce que j'ai fait avec les cristaux plus ou moins parfaits que j'ai pu obtenir; mais je ne cache point qu'on pourra améliorer ces déterminations avec des cristaux plus parfaits, en appliquant avec soin la méthode que j'ai indiquée.

Seuls n'ont présenté aucune trace de pouvoir rotatoire les nitrates de plomb, de baryum et de strontium, dont la symétrie est la même que celle du chlorate de sodium (tétartoédrie du système cubique). Cette inactivité est-elle due à une structure particulière de ces cristaux, toute différente de celle des cristaux actifs, ou provient-elle de ce que la symétrie n'est pas réellement tétartoédrique? L'étude de ces corps au moyen des rayons X permettra peut-être de le savoir; mais pour l'instant, nous ne pouvons que constater ces exceptions.

On peut donc dire que la grande majorité des cristaux énantiomorphes présente la propriété rotatoire; et la grandeur du pouvoir rotatoire doit être considérée comme une constante d'identification aussi intéressante à déterminer que les indices principaux et la dispersion des axes.

Mais cette propriété est plus qu'une constante personnelle du cristal; c'est aussi l'indice indiscutable de sa dissymétrie. Et l'on voit immédiatement qu'il est avantageux d'envisager cette relation entre l'activité optique et la constitution du milieu comme le fit Pasteur pour les molécules actives, c'est-à-dire remonter du pouvoir rotatoire, facile à mettre en évidence, à la symétrie du milieu. C'est qu'en effet, la détermination de la forme cristalline et de sa symétrie vraie au moyen des figures de corrosion est fort délicate et susceptible d'échouer complètement si le milieu

cristallisant s'y prête. Au contraire, le pouvoir rotatoire de structure, conséquence forcée de la dissymétrie du cristal, existe indépendamment des conditions de la cristallisation, et, s'il est difficile à mesurer exactement, peut être décelé avec la plus grande facilité. Un cristal de un ou deux millimètres d'épaisseur, un microscope polarisant dont on a remplacé l'objectif par une lentille de 20 centimètres de distance focale et une source de grand éclat suffisent pour constater la dissymétrie ⁽¹⁾.

Un exemple typique, montrant le succès de cette méthode alors qu'échouent tous les procédés classiques d'investigation, est fourni par certains complexes inorganiques récemment étudiés au point de vue cristallographique par M. F.-M. Jäger. Ces substances sont formées de molécules dissymétriques dont la structure, élucidée par Werner, est assez particulière : alors que presque toutes les substances organiques actives comportent autour d'un certain atome de carbone quatre groupements atomiques différents, l'ensemble étant dissymétrique, les molécules de ces complexes sont formées de trois groupes identiques d'atomes répartis autour d'un atome d'un métal trivalent de telle façon que l'ensemble possède trois axes binaires et un axe ternaire.

Ces molécules dissymétriques présentent toutes, en solution, des pouvoirs rotatoires élevés.

Or, M. Jäger ⁽²⁾, examinant les formes cristallines de ces substances, a remarqué que les manifestations de l'hémiédrie sont faibles et peuvent même complètement faire défaut. Voici comment s'exprime l'auteur au sujet des sels contenant trois molécules d'éthylène-di-amine :

(1) Si l'on ne veut pas s'astreindre à tailler une lame à faces parallèles on peut se contenter d'immerger le cristal dans un liquide d'indice voisin de l'indice moyen, ce qui permet toujours d'apercevoir la direction de l'axe optique.

(2) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1919, t. XXXVIII, p. 239.

« Pour tous ces sels, on n'a pu trouver une hémiédrie
« non superposable, excepté pour les nitrates et les per-
« chlorates, sans qu'il n'en reste un doute réel sur la pré-
« sence du phénomène. Dans tous les autres cas, malgré
« l'activité optique colossale des solutions aqueuses, la
« présence des formes méroédriques n'a pas été constatée,
« et de plus : la méthode de corrosion semble prouver irré-
« futablement, qu'en vérité une telle hémiédrie n'existe pas
« du tout dans le cas des bromures et des sulfocyanures, ni
« probablement dans celui des iodures. Toutes les tentatives
« faites dans le but d'obtenir des cristaux d'un autre aspect
« montrant des forme hémiédriques, ont été vaines. Ainsi,
« comme l'expérience ne nous donne donc aucun argu-
« ment en faveur de l'existence des formes énantiomorphes
« mais au contraire en donne bien d'autres contre elles, on
« ne peut continuer qu'avec peine à admettre la nécessité
« indispensable de la présence d'une symétrie axiale pour les
« cristaux droits et gauches des antipodes optiquement
« actifs. Par cela nous sommes donc forcés d'abandonner la
« supposition admise jusqu'à présent d'après laquelle l'acti-
« vité optique serait nécessairement liée à la symétrie
« axiale de la forme cristalline. Au contraire, on est obligé
« de reconnaître, que les molécules optiquement actives
« peuvent également se ranger suivant des réseaux d'une
« telle façon, qu'il en résulte un édifice cristallin ayant la
« symétrie holoédrique, tout aussi bien, que le phénomène
« contraire peut se présenter, que des molécules inactives,
« telles que du chlorate de sodium, forment des systèmes
« stéréométriques ayant une vraie symétrie non-superpo-
« sable. »

Parmi les cristaux étudiés par M. Jäger, il en est qui sont uni-axes et présentent des pouvoirs rotatoires de l'ordre de 25 à 30° par millimètre (bromure de cobalti-tri-éthylène-diamine). Quelle meilleure preuve peut-on donner de la dissymétrie de l'édifice cristallin que l'existence de cette propriété? Et comment peut-on dire que les cristaux de

substances gauches ou droites sont des édifices superposables à leur inverse, alors que ces cristaux sont eux-mêmes gauches ou droits ? Les cristaux n'auraient-ils pas cette propriété, qui les distingue expérimentalement de leur inverse, qu'ils ne pourraient quand même leur être superposés, n'étant pas constitués des mêmes éléments.

Cette dissymétrie ne se traduit pas, il est vrai, dans la forme cristalline ni dans les figures de corrosion. Mais il n'est pas douteux qu'elle se manifeste toujours par l'existence du pouvoir rotatoire cristallin.

M. Jäger signale cependant quelques cristaux uni-axes comme ne présentant aucune trace d'activité ; j'ai tenu à m'en assurer et je dois à M. Delépine d'avoir pu étudier à ce sujet l'irido-tri-oxalate de potassium : *ce corps est actif* et son pouvoir rotatoire pour le jaune moyen est de l'ordre de 12° par millimètre. Je n'ai pu malheureusement continuer ces recherches sur d'autres substances en raison de la rareté des matières premières, mais il apparaît clairement que tous ces complexes suivent la loi générale.

J'ai voulu seulement montrer par cet exemple que la méthode physique la plus sûre pour mettre en évidence la dissymétrie est actuellement la recherche du pouvoir rotatoire cristallin.

Pouvoir rotatoire cristallin des substances actives. — Ainsi qu'on pouvait logiquement le prévoir, tous les cristaux étudiés provenant de substances possédant l'activité moléculaire sont doués du pouvoir rotatoire cristallin. Je citerai les substances suivantes :

Asparagine.

Tartramide.

Acide camphorique.

Molybdomalate d'ammonium.

Molybdomalate de baryum.

Benzylidène camphre.

Anisal-camphre.

Oxime du camphre.

auxquelles il faut ajouter les différents sels des acides maliques et tartriques dont j'étudierai les propriétés dans un autre mémoire.

Il est donc absolument certain que l'activité des molécules dissymétriques se retrouve toujours dans l'état cristallisé. Je montrerai plus loin quelle relation remarquable semble lier ces deux modes d'activité.

Feux de polarisation rotatoire. — Certains cristaux ont des pouvoirs rotatoires très élevés, de l'ordre de 50° par millimètre et se distinguent à première vue par les feux qu'ils présentent à la lumière du jour. Ces feux, analogues à ceux des corps d'indice élevé et de grande dispersion s'en différencient par la propriété suivante ; si on les examine à travers un nicol on constate que la lumière qui les constitue est polarisée, l'azimut de polarisation étant variable avec la longueur d'onde ; en tournant le nicol, on éteint successivement les feux jaunes, rouges, bleus, etc. L'origine de ces feux s'explique aisément : la lumière du ciel, partiellement polarisée, traverse le cristal dans toutes les directions possibles par suite des réflexions multiples qui s'opèrent à l'intérieur du cristal ; il existe donc des rayons qui se propagent suivant l'axe optique, puis subissent une réflexion avant de sortir du cristal ; cette réflexion joue partiellement le rôle d'un analyseur et affaiblit la radiation qui vibre dans le plan d'incidence plus que toutes les autres, d'où coloration.

On fera un raisonnement analogue dans le cas où il existe une dispersion des axes optiques ; le résultat est toujours le même : une dispersion du plan de polarisation des différentes radiations, décelée par les réflexions internes.

Le phénomène, très net avec des cristaux de quelques millimètres si le pouvoir rotatoire est très élevé, s'obtient aussi avec des corps faiblement actifs mais d'épaisseur assez grande pour que la dispersion des plans de polarisation des rayons visibles atteigne une centaine de degrés. Si l'on examine, par exemple, un cube de chlorate de sodium de deux ou trois centimètres de côtés, on observe que les faces réfléchissantes, vues à travers le cristal sont

colorées de teintes plates dont la pureté est augmentée par l'utilisation d'un nicol.

C'est un phénomène analogue à celui présenté par les solutions à fort pouvoir rotatoire traversée par de la lumière blanche rectilignement polarisée : en observant perpendiculairement à la direction de propagation de la lumière on perçoit une coloration variable avec la position de l'observateur ; c'est alors la diffusion qui joue le rôle d'analyseur.

B. — RÉSULTATS NUMÉRIQUES

Formiates alcalino-terreux. — Les formiates anhydres de plomb, de baryum et de strontium cristallisent dans le système orthorhombique et présentent l'hémiédrie énantiomorphe ; ils sont isomorphes et syncristallisables au-dessus de 50° ; à une température inférieure le formiate de strontium cristallise avec deux molécules d'eau, mais les sels de baryum et de plomb continuent à syncristalliser.

Ces trois corps sont actifs et présentent des pouvoirs rotatoires élevés : il était indiqué de comparer les pouvoirs rotatoires et les dispersions rotatoires de ces sels et de leurs mélanges isomorphes, car la position des axes est très différentes dans ces différents cristaux ; malheureusement il est difficile d'obtenir des cristaux mixtes parfaits et je dois ajourner la publication de cette comparaison.

J'appellerai, désormais, *pouvoir rotatoire* la rotation imprimée dans la direction de l'axe sous une épaisseur de un millimètre. Lorsque la dispersion sera normale, c'est-à-dire lorsque la rotation croîtra régulièrement du rouge au violet nous mesurerons cette dispersion au moyen du rapport des rotations pour l'indigo et pour le jaune, $d = \frac{\alpha_{436}}{\alpha_{579}}$.

Formiate de plomb anhydre. — Les cristaux sont transparents dans tous le spectre visible, et les indices sont très élevés :

$$n_p = 1,7889 \quad n_m = 1,8645 \quad n_y = 1,8901 \quad b = 0,11.$$

Malgré cette biréfringence élevée le pouvoir rotatoire se voit facilement sur de petits cristaux.

Longueur d'onde	=	579	546	436
Pouvoir rotatoire		15°,6	18°	39°,4

La dispersion $d = \frac{39^{\circ}4}{15^{\circ}6} = 2,19$ est élevée ; il ne faut pas oublier que sa signification n'est pas très précise car la direction de l'axe violet est inclinée de 2° sur la direction de l'axe vert : la dispersion mesurée peut donc provenir en partie d'une variation du pouvoir rotatoire avec la direction.

Formiate de strontium à $2H^2O$. — La claire vision de Pasteur avait deviné l'activité de ce corps qu'une technique insuffisante ne put déceler. Dufet ne fut pas plus heureux, bien qu'ayant étudié des cristaux de près d'un centimètre dans de bonnes conditions d'observation.

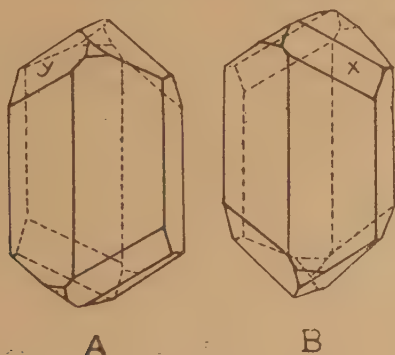


Fig. 21.

Ainsi que je l'ai dit, l'observation des faibles pouvoirs rotatoire est fonction de l'éclat de la source : avec l'arc au mercure on voit nettement la ligne neutre amincie et estompée en son centre avec des cristaux de quelques millimètres d'épaisseur, malgré que le pouvoir rotatoire soit très faible.

Les cristaux de formiate de strontium, obtenus à partir des solutions aqueuses, au-dessous de 50° , sont volumineux et très limpides ; les indices sont moyens et la biréfringence très faible. L'angle des axes varie peu avec la longueur d'onde de la lumière, aussi la dispersion rotatoire mesurée est-elle bien caractéristique de l'activité de ces cristaux.

La figure 21 montre les formes inverses A et B, caractérisées par les faces x (121) ou y ($\bar{1}\bar{2}1$).

La forme A est lévogyre, la forme B dextrogyre.

Longueur d'onde.....	579	546	436
Pouvoir rotatoire.....	0°75	1°0	2°0

Sulfates de la série magnésienne. — Les sulfates de magnésium, de nickel, de zinc et le chromate de magnésium cristallisent avec 7 molécules d'eau dans le système orthorhombique (hémiedrie énantiomorphe) et sont isomorphes. Au contraire les sulfates de manganèse, de fer, de cobalt, de cuivre, les sélénates de fer, de nickel, sont monocliniques et holoédriques. Cependant ces deux séries de sels sont susceptibles de syncristalliser et les cristaux mixtes doivent présenter d'intéressantes propriétés sous le rapport de l'activité optique.

Sulfate de magnésium (Epsomite). — Dufet a montré que ce corps possède un pouvoir rotatoire de $2^{\circ}6$ environ, pour la raie D ; j'ai repris cette étude et trouvé une valeur notablement inférieure.

Les cristaux sont fort beaux et se prêtent facilement aux mesures : les indices et la biréfringence sont faibles ($b = 0,028$) ; la direction des axes varie seulement de $12'$ pour l'ensemble du spectre visible.

Les cristaux gauches portent la demi-forme ($\bar{1}\bar{1}1$) ; les cristaux droits, les faces du gyroèdre dérivé de la face (111).

Les deux sortes de cristaux se présentent rarement dans

une même cristallisation : ce sont presque toujours les cristaux gauches qui se forment, et, pour obtenir les cristaux droits, j'ai dû ensemer une solution saturée à l'aide d'un germe prélevé sur un échantillon de collection. A partir de ce moment les cristaux inverses sont apparus spontanément dans plusieurs cristallisations.

	579	546	436	
Pouvoir rotatoire	1°,98	2,30	3,18	$d = 1,38$

Sulfate de zinc (Goslàrite). — Cristallise à partir des solutions aqueuses au-dessous de 30°. La biréfringence est faible.

	579	546	436	
Pouvoir rotatoire	2°,41	2,72	4,05	$d = 1,56$

Sulfate de nickel (Morenosite). — Ce corps cristallise au-dessous de 20° en beaux cristaux verts. On doit s'attendre à trouver une dispersion anormale ; malheureusement, les cristaux sont très absorbants pour la radiation violette, et le phénomène s'accompagne d'un dichroïsme circulaire tel qu'il n'a pas été possible de faire des mesures pour cette vibration.

	579	546
Pouvoir rotatoire	6°,1	6°,31

La dispersion dans la région de transparence est faible : $\frac{6,31}{6,1} = 1,03$; la dispersion dans le même intervalle est 1,33 pour le formiate de strontium et 1,16 pour les sulfates de magnésium et de zinc. Je me propose d'ailleurs de revenir sur l'étude de ce corps avec un dispositif d'éclairage permettant d'étudier la dispersion d'une façon complète.

Chromate de magnésium. — Ce sel s'obtient en cristaux volumineux qu'il faut isoler du contact de l'air, car ils

s'effleurissent assez rapidement. Cristaux jaunes, d'indices moyens et de biréfringence faible (0,047).

	579	646	436	
Pouvoir rotatoire	5°,59	6°,74	8°,13	$d = 1,20$

La dispersion est particulièrement faible dans la région bleue du spectre qui est absorbée.

Sulfate d'hydrazine ($\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}^2\text{H}^4$). — La symétrie des cristaux de cette substance est mal établie ; il n'existe, en particulier, aucun renseignement sur la symétrie des figures de corrosion. Cependant l'inégal développement des faces (111) imprime au cristal une allure gyroédrique : j'ai pensé que la recherche du pouvoir rotatoire pouvait lever le doute ; effectivement le corps est actif et il devient nécessaire d'admettre que la symétrie est bien celle de l'hémiédrie énantiomorphe.

	579	546	436	
Pouvoir rotatoire	2°,8	3°,05	4°	$d = 1,31$

¶ *Soufre*. — Comme le corps précédent, le soufre, en particulier celui de Sicile, présente une allure gyroédrique du fait de l'inégal développement des faces $b\frac{1}{2}$.

Bien que la recherche du pouvoir rotatoire soit rendue très difficile par la fragilité des cristaux, la grande valeur des indices qui rend nécessaire un poli parfait des faces, enfin par l'exceptionnelle grandeur de la biréfringence (0,287), je crois que l'on doit admettre l'inactivité du soufre : si le pouvoir rotatoire existait, il ne saurait dépasser quelques centièmes de degrés par millimètre. Je dois dire cependant que les cristaux que j'ai étudié ne manifestaient pas de caractères hémiédriques ; il est fort probable d'ailleurs que leur structure est identique à celle des cristaux de Sicile,

Oxalate d'ammonium. — On connaît une centaine de sels ou de dérivés de l'acide oxalique ; tous ont des formes holoédres, sauf un : l'oxalate d'ammonium monohydraté.

On l'obtient assez difficilement en gros cristaux, mais le pouvoir rotatoire est élevé ; la dispersion rotatoire faible.

	579	546	436	
Pouvoir rotatoire.....	12°	13°,7	20°	$d = 1,46$

Il est intéressant de signaler que l'oxalate de potassium, également monohydraté, cristallise dans le système monoclinique (holoédrie), tout en syncrystallisant en toutes proportions avec l'oxalate d'ammonium.

Les cristaux mixtes sont hémiedres (orthorhombiques) ; il serait intéressant de suivre la variation du pouvoir rotatoire en fonction de la teneur en potassium.

Acide iodique. — L'acide iodique est dimorphe, et la symétrie des deux modifications est encore celle de l'hémiedrie holoaxe du système orthorhombique. J'ai étudié la modification dont l'angle du prisme vaut $86^{\circ}23'$.

Les indices de cette substance sont très élevés, et le pouvoir rotatoire considérable.

La planche II montre les phénomènes d'interférence donnés par une lame dextrogyre de 4 millimètres d'épaisseur ($\lambda = 546$, $f = 2$ mètres).

	579	546	436	
Pouvoir rotatoire	50°,5	58°,7	74°,5	$d = 1,27$

Remarque. — La dispersion est normale pour tous les cristaux transparents mais chacune des substances étudiées possède une dispersion propre.

A titre d'indication, on peut remarquer que le pouvoir rotatoire est faible lorsque les cristaux ont des indices et une biréfringence peu élevée ; il est, au contraire, considérable pour les cristaux à indices élevés et fortes biréfringences (formiate de plomb, acide iodique).

Saccharose. — Ce sont des cristaux de saccharose qui m'ont permis de mettre au point la méthode de mesure qui est exposée dans la première partie de ce mémoire. Le pouvoir rotatoire a été mesuré sur des rotations de quelques

dizaines de degrés évaluées avec une erreur inférieure au dixième de degré : le pouvoir rotatoire spécifique est donc connu à quelques centièmes de degrés près ; les mesures faites dans la direction de l'axe lévogyre sont cependant moins précises que celles relatives à l'axe dextrogyre dont le pouvoir rotatoire est plus élevé.

La dispersion rotatoire mesurée est bien celle du cristal car la dispersion des axes est presque nulle.

J'appellerai a' l'axe qui est presque normal à la face (100) a l'autre axe. Je rappelle que les valeurs trouvées par Pocklington et Dufet sont $+6^{\circ}4$ et $-2^{\circ}2$ pour la raie D ; la nouvelle valeur du pouvoir rotatoire pour cette radiation a été calculée par extrapolation.

	D	579	546	436
Pouvoir rotatoire,	{			
axe a'	+ 5 ⁰ ₁	+ 5 ⁰ ₃₈	+ 6 ⁰ ₁₉	+ 10 ⁰ ₁
axe a	- 1 ⁰ ₅₆	- 1 ⁰ ₆₁	- 1 ⁰ ₈₀	- 3 ⁰ ₀₆

J'étudierai la dispersion de toutes les substances actives dans un chapitre spécial.

Asparagine. — Les cristaux sont lévogyres, comme les solutions aqueuses. La biréfringence et la dispersion des axes sont faibles.

	D	579	546	436
Pouvoir rotatoire	- 5 ⁰ ₉	- 6 ⁰ ₂	- 7 ⁰ ₂	- 9 ⁰ ₇

Tartrate neutre d'ammonium. — Les cristaux du tartrate droit d'ammonium sont lévogyres.

	D	579	546	436
Pouvoir rotatoire	- 8 ⁰ ₈	- 8 ⁰ ₉	- 10 ⁰	- 16 ⁰

Molybdomalate d'ammonium. — Lorsque l'on ajoute à un acide-alcool actif certaines substances comme les acides molybdiques ou boriques, on constate une élévation considérable du pouvoir rotatoire moléculaire. M. Darmois ⁽¹⁾ a montré que dans certains cas on pouvait isoler des com-

(1) C. R., 1920, t. CLXXI, p. 348.

posés parfaitement définis : c'est ainsi que l'on obtient le molybdomalate d'ammonium ou de baryum en mélangeant des solutions d'acide malique et du molybdate correspondant, dans les proportions théoriques ; il se forme assez rapidement de beaux cristaux dont le pouvoir rotatoire est considérable.

	D	579	546	436
Pouvoir rotatoire...	+ 30°8	+ 31°3	+ 37°2	+ 72°87

Molybdomalate de baryum. — Cette substance, qui donne de superbes cristaux, est cependant fort difficile à étudier en raisons de clivages parfaits amorcés par la moindre variation de température ; il se trouve heureusement qu'un axe est sensiblement normal à un couple de faces très développées, ce qui permet de mesurer le pouvoir rotatoire sans qu'il soit besoin de tailler le cristal.

	D	579	546	436
Pouvoir rotatoire..	+ 31°68	+ 33°96	+ 41°5	+ 78°3

Benzylidène-camphre. — Le camphre se combine aux aldéhydes en donnant, par élimination d'une molécule d'eau des produits très bien cristallisés dont l'existence a été établie par M. Haller et les constantes cristallographiques déterminées par M. Minguin.

Le benzylidène-camphre obtenu à partir du camphre droit et de l'aldéhyde benzoïque conduit à des cristaux également dextrogyres.

	D	578	546	436
Pouvoir rotatoire.....	+ 8°18	+ 8°6	+ 10°	+ 20°2

Anisal-camphre. — Produit de condensation du camphre et de l'aldéhyde anisique, ce corps dont le pouvoir rotatoire cristallin est très élevé montre de beaux feux de polarisation rotatoire.

Les cristaux du corps droit en solution sont lévogyres.

	D	579	556	436
Pouvoir rotatoire.....	— 36°2	— 38°	— 44°	— 82°

C. — POUVOIR ROTATOIRE CRISTALLIN ET POUVOIR ROTATOIRE MOLÉCULAIRE

On peut comparer les propriétés rotatoires de la molécule et du cristal à deux points de vue différents : la grandeur de la rotation pour une radiation déterminée, ou le rapport des rotations pour deux radiations données, c'est-à-dire la dispersion rotatoire.

Comparaison des rotations spécifiques. — Pour comparer le pouvoir rotatoire cristallin d'une substance moléculairement active au pouvoir rotatoire spécifique de cette substance à l'état liquide ou dissous, il est nécessaire de ramener les valeurs trouvées dans chacun des cas à une même quantité de matière active : le pouvoir rotatoire spécifique des corps dissous étant la rotation donnée par 10 centimètres d'une solution contenant 1 gramme de corps actif par centimètre cube, on doit lui comparer la rotation d'une lame cristalline de $\frac{10}{d}$ centimètres d'épaisseur, si d est la densité du cristal.

J'appellerai désormais :

$[\alpha]_{\lambda}$ le pouvoir rotatoire spécifique.

ρ_{λ} le pouvoir rotatoire du cristal pour un millimètre.

$[\rho]_{\lambda}$ le pouvoir rotatoire cristallin spécifique $[\rho]_{\lambda} = \frac{100 \rho_{\lambda}}{d}$.

La première comparaison fut faite par Descloizeaux, lorsqu'il découvrit l'activité des cristaux de sulfate de strychnine : les cristaux et les solutions sont lévogyres et le rapport $\frac{[\rho]_D}{[\alpha]_D}$ est égal à + 23.

Traube qui étudia un assez grand nombre de cristaux

actifs, put constater que ce rapport n'est nullement constant ; voici quelques exemples :

Camphre de Matico.....	$\frac{[\rho]_D}{[\alpha]_D} = + 6,14$
Camphre de patchouli.....	$\frac{[\rho]_D}{[\alpha]_D} = + 1,01$
Camphre des laurinéés.....	$\frac{[\rho]_D}{[\alpha]_D} = + 1,17$

Traube, puis Landolt dans son Traité, ont interprété ces résultats en admettant que le pouvoir rotatoire de la molécule a la même valeur dans toutes les directions, et que dans le cristal, un certain pouvoir rotatoire de structure se superpose à l'activité de la molécule. Pour le camphre de matico par exemple, le pouvoir rotatoire dû aux molécules serait $+ 29^\circ$ et celui résultant de la structure $178^\circ - 29^\circ$, soit 149° .

Pour certaines substances les rotations des cristaux et des solutions sont de signes contraires ; c'est le cas du tartrate de rubidium :

$$[\alpha]_D = + 25^\circ 63, \quad [\rho]_D = - 380^\circ.$$

On admet encore que les pouvoirs rotatoires s'ajoutent algébriquement ; pour ce tartrate, le pouvoir rotatoire de structure aurait pour valeur $- 380^\circ - 25^\circ, 63 = - 405^\circ, 63$.

Enfin on peut interpréter de la même façon le pouvoir rotatoire des cristaux bi-axes lorsque la rotation n'est pas la même suivant les deux axes : il suffit d'admettre que le pouvoir rotatoire de structure est variable avec la direction.

Cette explication est loin d'être satisfaisante : on a en effet de bonnes raisons pour supposer que, d'une façon générale, les molécules sont anisotropes, et l'on ne saurait invoquer, sans en donner la preuve expérimentale, l'isotropie de la propriété rotatoire pour l'explication de phénomènes qui peuvent s'interpréter autrement.

Nous admettrons donc ⁽¹⁾, au contraire et pour ne pas apporter de restriction injustifiée, que le pouvoir rotatoire de la molécule chimique, comme celui de l'arrangement cristallin, est en général variable avec la direction, peut même s'annuler dans certaines directions et changer de signe : le pouvoir rotatoire des liquides et des solutions n'est alors qu'une valeur moyenne résultant des effets d'un grand nombre de molécules différemment orientées, l'orientation de chacune d'elles étant d'ailleurs excessivement variable du fait de l'agitation thermique.

La vérification de cette hypothèse présente un gros intérêt : s'il est exact que le pouvoir rotatoire de la molécule peut changer de signe suivant la direction de propagation de la lumière, alors la propriété rotatoire moléculaire est, comme celle des cristaux, compatible avec l'existence de plans de symétrie.

La loi de variation du pouvoir rotatoire doit seulement satisfaire aux conditions imposées par la présence de ces plans, ce qui exige un pouvoir rotatoire moyen nul : les solutions de ces molécules seraient donc inactives, mais on ferait apparaître le pouvoir rotatoire en orientant ces molécules, au moyen d'un champ électrique par exemple ⁽²⁾ ; les cristaux de ces substances présenteraient le pouvoir rotatoire dans la direction des axes, à la condition que ceux-ci ne soient dans aucun des plans de symétrie de la molécule. On conçoit qu'il puisse exister un nombre considérable de ces substances, car rien ne permet de croire, *a priori*, à une symétrie élevée de la molécule.

Cette hypothèse faite, deux cas simples peuvent se présenter dans les cristaux :

1° Les molécules sont toutes parallèles entre elles et alors le pouvoir rotatoire dans une direction donnée (l'axe optique) correspond au pouvoir rotatoire de la molécule dans cette même direction ;

(*) Avec Mallard, voir *Cristallographie*, t. II, p. 331.

(1) Cf. de Malleman C. R. t. 175, 1922, p. 263.

2° Les centres de gravité des molécules sont arrangés suivant un système de points dissymétrique, et il existe un pouvoir rotatoire de structure dont l'effet s'ajoute à celui des molécules dans la direction considérée.

Nous n'avons pour le moment aucun moyen de connaître quelle structure convient à chaque cas particulier, et la comparaison des pouvoirs rotatoires du cristal et de la molécule ne nous apprend rien sur la constitution du cristal ni sur le pouvoir rotatoire de la molécule chimique.

Cette comparaison est d'ailleurs fort délicate : si, en effet, le pouvoir rotatoire cristallin est une constante, il n'en est pas de même du pouvoir rotatoire moléculaire, qui est sensible aux différents phénomènes qui peuvent avoir lieu au sein du solvant, polymérisation, ionisation, combinaison avec le solvant, etc., et dont l'importance est variable avec la température et la concentration.

Il existe cependant des composés chimiques pour lesquels le pouvoir rotatoire est sensiblement constant dans un certain nombre de solvants, sinon dans tous ; si, de plus il arrive que cette valeur du pouvoir rotatoire se trouve être la même que celle mesurée sur le corps fondu, toutes corrections de températures et autres effectuées, on est en droit de considérer la valeur mesurée comme caractéristique du pouvoir rotatoire moyen de la molécule.

C'est en opérant uniquement avec de telles substances qu'il est légitime de comparer les propriétés rotatoires de l'état cristallisé et de la molécule.

Comparaison des dispersions rotatoires. — Biot a indiqué depuis longtemps que la propriété caractéristique de la molécule est sa *courbe de dispersion rotatoire* en fonction de la longueur d'onde ; Gernez, reprenant ses expériences sur l'essence de térébenthine, a montré que la dispersion rotatoire de cette substance reste sensiblement constante lorsque le corps passe de l'état liquide à l'état gazeux. Il était donc indiqué de comparer les dispersions moléculaires et cristallines.

Je rapporte ci-dessous les valeurs des pouvoirs rotatoires de certaines substances dont la dispersion peut être regardée comme constante et caractéristique de la molécule.

		Longueur d'onde			
		D	579	546	436 μ
<i>Molybdomalate d'ammonium</i>					
$[\alpha]_{\lambda}$	+ 209°2	220°	255°8	499°4	
dispersion.....	I	1,05	1,22	2,38	
$[\rho]_{\lambda}$	+ 1345°	1410°	1624°	3182°	
dispersion.....	I	1,05	1,21	2,36	
<i>Molybdomalate de baryum</i>					
$[\alpha]_{\lambda}$	+ 165°	174°	199°6	389°	
dispersion.....	I	1,05	1,21	2,36	
$[\rho]_{\lambda}$	+ 1218°	1292°	1486°	2896°	
dispersion.....	I	1,06	1,22	2,38	
<i>Tartrate d'ammonium</i>					
$[\alpha]_{\lambda}$		+ 35°	40°	63°35	
dispersion.....		I	1,15	1,81	
$[\rho]_{\lambda}$		— 556°	— 625°	— 1000°	
dispersion.....		I	1,12	1,797	
<i>Benzylidène-camphre</i>					
$[\alpha]_{\lambda}$	+ 426°	+ 447°	+ 528°	+ 1056°	
dispersion.....	I	1,05	1,24	2,48	
$[\rho]_{\lambda}$	+ 721°	+ 757°	+ 881°	+ 1780°	
dispersion.....	I	1,05	1,22	2,47	
<i>Anisal-camphre</i>					
$[\alpha]_{\lambda}$	+ 396°4	+ 416°5	+ 484°8	+ 916°3	
dispersion.....	I	1,05	1,22	2,31	
$[\rho]_{\lambda}$	— 3120°	— 3275°	— 3793°	— 7069°	
dispersion.....	I	1,05	1,21	2,27	

Ainsi pour ces substances la dispersion rotatoire cristalline est identique à la dispersion rotatoire moléculaire, malgré que les pouvoirs rotatoires des deux états soient très différents; et cette relation est d'autant plus remar-

quable qu'elle porte sur des exemples de dispersions particulièrement caractéristiques, en raison de leurs valeurs élevées.

Le cas du sucre, dont la dispersion est ordinaire, est cependant aussi intéressant car on peut l'étudier dans deux directions de pouvoirs rotatoires très différents et de signes contraires :

Saccharose		579	546	436 $\mu\mu$
[ρ] $_{\lambda}$	axe a'	+ 336°	+ 366°	+ 631°
	axe a	— 100°6	— 111°2	— 191°
[α] $_{\lambda}$		+ 69°	+ 79°	+ 129°
dispersion	axe a'	1	1,15	1,88
	axe a	1	1,11	1,90
	molécule	1	1,14	1,87

La même relation est vérifiée, aux erreurs d'expérience près, et d'autant mieux que la mesure est plus précise (axe dextrogyre).

Mais l'exemple le plus typique est donné par le camphre ordinaire dont la dispersion, si caractéristique, est bien constante dans l'éther et dans l'hexane (¹).

Camphre des laurinéés

	589	579	546	492	436	
En solution dans l'éther..	1	1,053	1,262	1,785	2,918	Darmois (¹)
En solution dans l'hexane.	1	1,055	1,270	1,790	2,930	Darmois
Liquide	1	1,05	1,28	1,8	2,8	Gernez (²)
Gazeux	1	1,06	1,27	1,8	2,9	Gernez
Cristallisé	1	1,06	1,27	1,8	2,7	Seherr-Toss (³)

La dispersion reste constante, dans ce cas particulier, malgré les changements d'états physiques.

En résumé, dans tous les cas étudiés, l'édifice cristallin

(¹) Darmois, *Thèse*, Paris, 1910.

(²) Gernez, *Annales Ec. Normale supérieure*, t. I.

(³) Seherr-Toss, *Zeitschrift für Krystallographie*, t. XXIII, p 582.

présente la même dispersion rotatoire que la molécule chimique.

Il sera nécessaire de vérifier cette relation au voisinage des bandes d'absorption, soit qu'on opère sur des corps colorés, soit que l'on pousse l'étude des corps précédents jusque dans l'ultra-violet ; mais dès maintenant il semble bien qu'elle doive régler l'activité cristalline d'un grand nombre de substances ; on peut en déduire d'importantes conséquences :

1° La dispersion rotatoire de ces substances semble être une propriété indépendante de la direction, puisque sa valeur moyenne mesurée sur la solution, est identique à une valeur particulière mesurée dans une certaine direction sur le cristal ;

2° S'il existe un pouvoir rotatoire de structure, il a forcément même dispersion rotatoire que la molécule.

On peut se demander si cette condition n'élimine pas la possibilité de l'existence d'un pouvoir rotatoire de structure dans la majeure partie des cristaux des substances actives. Cependant, il faut remarquer que la dispersion du pouvoir rotatoire moléculaire est liée aux bandes d'absorption de la molécule, et que ce sont ces mêmes molécules qui interviennent dans le pouvoir rotatoire de structure : *a priori*, il n'est donc pas contradictoire d'admettre que les deux dispersions puissent être identiques. Il faut toutefois faire des réserves pour le cas où l'absorption de la molécule serait anisotrope.

En l'absence de théorie physique de la polarisation rotatoire, on ne peut donc conclure de l'identité des dispersions à l'inexistence d'un pouvoir rotatoire de structure dans ces cristaux.

3° Par contre, si la relation est reconnue suffisamment générale, elle permettra de connaître la dispersion rotatoire de la molécule chimique à partir de l'état cristallisé, chaque fois qu'il n'existera pas de dispersion rotatoire constante à l'état dissous. On aperçoit immédiatement qu'on puisse

utiliser ce résultat pour l'interprétation des modifications chimiques ou physiques qui doivent se produire lorsqu'on dissout le cristal.

On pourra de même comparer à la dispersion rotatoire cristalline la dispersion des solutions indéfiniment étendues et ionisées, ou celles des solutions à 100 %, afin de savoir quel est l'état de la molécule dans le cristal.

Les anomalies présentées par l'acide tartrique pourront sans doute être ainsi élucidées ; malheureusement la grande difficulté de la détermination précise de la dispersion cristalline ne m'a pas encore permis de faire utilement ce travail. Je rappelle cependant que la dispersion rotatoire des cristaux de cette substance est d'allure normale.

RÉSUMÉ

Afin de pouvoir étudier correctement le pouvoir rotatoire des cristaux bi-axes, j'ai mis au point une méthode de mesure qui permet d'obtenir la lecture des rotations à quelques minutes près ; j'ai discuté les conditions de ces mesures, en ce qui concerne le dispositif d'observation, la source de lumière et les dimensions des cristaux, pour mettre en garde contre diverses causes d'erreur.

L'application de cette méthode au saccharose m'a permis de montrer que la propriété rotatoire est parfaitement constante dans les cristaux homogènes, et qu'on doit attribuer à des erreurs expérimentales les grands écarts que l'on constate entre les mesures de différents observateurs.

J'ai ensuite recherché la propriété rotatoire dans différentes substances cristallisées dont la dissymétrie est d'ordre structural ou moléculaire : *toutes ces substances sont actives*, sauf quelques cristaux cubiques qui forment ainsi une curieuse exception dont il y aura lieu de rechercher l'origine.

La recherche du pouvoir rotatoire se présente ainsi comme la méthode physique la plus sensible pour mettre en évidence la dissymétrie de l'édifice cristallin : elle réussit alors qu'échoue la recherche des figures de corrosion.

Enfin, comparant les pouvoirs rotatoires des molécules actives à l'état liquide et à l'état cristallisé, j'ai pu montrer que, d'une façon indubitable, dans sept exemples choisis au hasard *la dispersion rotatoire est la même dans ces deux états si différents de la matière* ; c'est la première relation qui soit trouvée entre ces deux modes d'activité.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.	1

CHAPITRE PREMIER

Mesure du pouvoir rotatoire des cristaux

Historique	26
A. — Etat de polarisation des rayons inclinés sur l'axe . . .	30
B. — Etude expérimentale du phénomène	46
C. — Dispositif et mode expérimentaux	61

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux

A. — Résultats généraux	67
B. — Résultats numériques	76
C. — Pouvoir rotatoire cristallin et pouvoir rotatoire moléculaire	84
Résumé	92

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

CHIMIE

Préparation des corps du type benzylidène-camphre.
Donner leurs principales propriétés.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 janvier 1923

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur

de l'Académie de Paris

P. APPELL

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Bussière.
